Bibliothek des
Zoologischen Institutes
Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

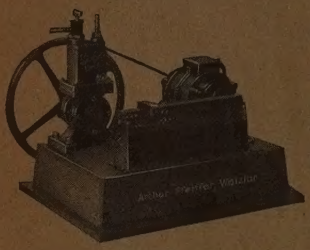
MIT 1 ABBILDUNG IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1940

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 118 Heft 11 u. 12

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Steuer, H., Zur Kenntnis der potentiometrischen Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 385

Reimers, F., Über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse 399

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VII (mit 1 Abbildung) 411

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Eisen (O. Baudisch. M. Ferrich. E. Wainer. F. H. Campbell und R. H. Hook. A. M. Malkow. E. Voyatzakis. H. W. Jones. H. E. Crossley. Mary Elvira Weeks. G. F. Smith und H. H. Bliss. P. Fleury und J. Marque. A. S. Seidess und W. N. Ssweschnikowa. K. Schorlemmer. A. T. Tscherny. W. M. Thornton jun., R. Roseman und S. I. Katzoff. W. M. Thornton jun. und R. Roseman. W. Ackermann. F. Kaufmann. L. Mathesius. A. M. Zanko und A. L. Dawydow. C. J. Schollenberger. W. F. Pond. G. Agamennone. A. F. Fioletowa und S. Chaikina. B. Park. A. R. Rescorla, E. M. Fry und F. L. Carnahan. W. D. Bonner und H. Romeyn jun. P. K. Winter und H. V. Moyer. B. A. Soule. N. H. Furman und E. B. Wilson jun. N. A. Shishacow. P. Spacu. J. Hanuš und F. Vorišek. B. Solaja und V. Matovinović. A. Jilek und V. Vicovský. P. L. L. Robinson und W. E. Scott. N. I. Matwejew. F. Hazel und C. H. Sorum. E. Diepschlag und E. Horn. L. Wöhler, F. Martin und E. Schmidt.

Fortsetzung III. Umschlagseite

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

Zur Kenntnis der potentiometrischen Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Von

H. Steuer.

[Eingegangen am 4. Dezember 1939.]

Mit Hilfe der potentiometrischen Maßanalyse hat W. Hiltner[1]) einen quantitativen Analysengang für sämtliche Metalle aufgestellt, der dem qualitativen Trennungsgang ähnelt. Er teilt zu diesem Zweck die Metalle dadurch in Gruppen auf, daß er zunächst die Schwefelwasserstoffgruppe und die Ammoniumsulfidgruppe abtrennt und diese mit Kaliumsulfid bzw. Bariumcarbonat wieder in zwei Untergruppen scheidet. Es liegen dann folgende Metalle nebeneinander vor:

I. Gruppe: Ag Bi Pb Cu Cd
II. Gruppe: Hg As Sb Sn
III. Gruppe: Fe Cr Al Ti U
IV. Gruppe: Mn Ni Co Zn.

Die erste Gruppe ist von W. Hiltner und W. Gittel[2]), die zweite Gruppe von W. Grundmann und A. Pietsch[3]) bearbeitet worden, von der dritten und vierten Gruppe wird im folgenden Teil bei der Bestimmung von Fe, Cr, Al, Ti, U, Mn, Co, Ni und Zn noch ausführlich die Rede sein. Die Ausführung der potentiometrischen Bestimmungen erfolgte nach dem Verfahren von Hiltner[1]).

I. Potentiometrische Bestimmung der Metalle Fe, Cr, Al, Ti und U.

Mit Ausnahme von Aluminium kommen die Metalle dieser ersten Untergruppe in mehreren Oxydationsstufen vor. Zu ihrer Bestimmung werden daher Oxydations- und Reduktionsreaktionen verwendet. Als Indikatorelektrode wurde die Platinelektrode, als Vergleichselektrode die Silberjodidelektrode benutzt.

1. Chrombestimmungen.

a) mit Ferrosulfat.

Die zu untersuchende Chromlösung wurde auf etwa 200 *ccm* verdünnt, reichlich mit konz. Schwefelsäure versetzt und das Chrom nach der Ammoniumpersulfatmethode zu 6wertigem Chrom oxydiert. Nach

[1]) Ausführung potentiometrischer Analysen (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **99**, 169 (1934); **101**, 28 (1935). — [3]) Staatsexamensarbeit in Breslau (1935).

Verkochen des Überschusses an Oxydationsmittel wurde abgekühlt und mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war gut, der Endsprung groß. Störend wirkten Mangan und Vanadin.

b) mit Stannochlorid.

Die Reduktion des 6wertigen Chroms gelang auch mit Stannochlorid[1]), dessen Titer in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Für die Bestimmung des Chroms wurden bestimmte Mengen Chromlösung mit 50 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf 200 *ccm* verdünnt. Zwecks schnellerer Potentialeinstellung mußte bei 50° C und in Kohlendioxydatmosphäre titriert werden. Letztere wurde dadurch erzeugt, daß reine Marmorstücke in die salzsaure Chromlösung geworfen wurden. Das hatte außerdem noch den Vorteil, daß die lebhafte Blasenentwicklung ein schnelleres Durchmischen der Lösung herbeiführte, was wieder ein schnelleres Titrieren ermöglichte. Bei dieser Titration dürfen MnVII, HgII, FeIII und VV nicht zugegen sein. Das 6wertige Uran, über dessen Verhalten noch nichts bekannt war, wird nach Untersuchungen von mir nicht von Stannochlorid angegriffen.

c) mit Titantrichlorid.

Zur Ausführung einer dritten Methode, das Chrom potentiometrisch zu erfassen, wurde die stark reduzierende Wirkung von Titanosalzen benutzt[2]). Da Titanosalze durch den Sauerstoff der Luft stark beeinflußt werden, mußten die Titrationen mit besonderen, dazu üblichen Büretten durchgeführt werden. Der Titer der verwendeten Titantrichloridlösung wurde in schwefelsaurer Lösung mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die Chrombestimmung mit Titantrichlorid erfolgte unter denselben Bedingungen wie die mit Stannochlorid. Wegen der Empfindlichkeit des Titantrichlorids gegen Luftsauerstoff mußte hier noch zusätzlich das Titriergefäß mit einem Korkstopfen, der nur Bohrungen für die Elektroden und die Titrierlösung hatte, verschlossen werden. Diese Titration ist nicht in demselben Umfange spezifisch wie die Bestimmung des Chroms mit Stannochlorid, da Titantrichlorid ein stärkeres Reduktionsmittel ist.

d) mit Kaliumferricyanid.

3wertiges Chrom läßt sich maßanalytisch nur so bestimmen, daß es zunächst zu Chromat oxydiert und dann in bekannter Weise titriert wird. Potentiometrisch war es möglich, 3wertiges Chrom direkt in stark alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid zu bestimmen. Als Katalysator wurde eine Spur Thalliumsalz hinzugegeben. Die mit 150 *ccm* Natron-

[1]) Erich Müller und W. Stein, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 232 (1930). — [2]) W. S. Hendrixson und L. M. Verbeck, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2382 (1922); vgl. diese Ztschrft. **65**, 142 (1924/25).

lauge (500 *g* Natriumhydroxyd und 50 *g* Kaliumchlorid in 500 *ccm* Wasser) stark alkalisch gemachte Chromlösung wurde bei 40° C und in Kohlendioxydatmosphäre mit 0,1 n-Kaliumferricyanidlösung titriert. Unter Einhaltung dieser Bedingungen war der Äquivalenzpunkt sehr genau zu erkennen. Die Anwesenheit von U, Al, Fe, Mn, Bi, Cu, As, Sb, Hg, V störte nicht. Diese Metalle fielen beim Zugeben von Natronlauge als Oxydhydrate aus.

Untersucht und vergleicht man nun die vier Chrombestimmungen auf ihre Spezifität und ihre Anwendbarkeit für einen Analysengang, so muß man die Titration mit Kaliumferricyanid als am geeignetsten ansehen. Die anderen drei Methoden fordern eine Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI}. Bei nicht ganz genauem Arbeiten können dadurch Fehler entstehen. Bei der Ferrosulfatmethode stört 5wertiges Vanadin. Bei der Chrombestimmung mit Stannochlorid beeinflußt ein Schwefelsäuregehalt die Potentialeinstellung. Die Titration mit Titantrichlorid ist wegen der komplizierten Apparatur und der Titerlösung für Einzelbestimmungen ungeeignet. Um zu beweisen, daß die Bestimmungsmethode mit Kaliumferricyanid für die Aufstellung eines Analysenganges besonders geeignet ist, führte ich Bestimmungen neben Ti^{IV}, U^{VI}, Al und Fe^{III} durch (Tabelle I).

Tabelle I.

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Chrom gefunden *g*	Chrom vorhanden *g*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*	U^{VI}-Lösung *ccm*	Al-Lösung *ccm*	Fe^{III}-Lösung *ccm*
10,15	00 000	0,0176	0,0178	10	—	—	—
10,2	00 000	0,0178	0,0178	—	10	—	—
10,15	00 000	0,0176	0,0178	—	—	10	—
10,2	00 000	0,0178	0,0178	—	—	—	10
10,2	00 000	0,0178	0,0178	10	10	10	10

2. Aluminiumbestimmung.

Die einzige brauchbare Methode, Aluminium potentiometrisch zu bestimmen, beruht auf dessen Fähigkeit, das komplexe Natriumaluminiumfluorid zu bilden. Diese Titration ist zwar etwas langwierig, jedoch genauer als die Aluminiumbestimmung mit Natronlauge. Ich untersuchte deshalb die Methode mit Natriumfluorid[1]). Eine genau abgemessene Menge der Aluminiumlösung wurde mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt, mit etwas Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, da die Lösung höchstens eine Acidität von $8 \cdot 10^{-3}$ n-Salzsäure

[1]) W. D. Treadwell und A. Kohl, Helv. Chimica Acta 8, 500, 506 (1925); vgl. diese Ztschrft. 68, 252 (1926).

haben darf, wenn man gute Resultate erzielen will. Hierauf wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und das Volumen mit 96%igem Alkohol verdoppelt. Zur Indikation wurden einige Tropfen EisenII-chloridlösung (20 *g* EisenII-chlorid in 100 *ccm* Wasser mit EisenIII-chloridgehalt) hinzugefügt. Als Titerlösung diente eine 0,1 n-Natriumfluoridlösung. Die ganze Titration wurde in einem geschlossenen Titriergefäß ausgeführt. Kohlendioxyd wurde aus einem Kippschen Apparat in die Lösung geleitet. Die Reaktion verlief sehr langsam, der Potentialsprung war mäßig groß. Das Wichtigste bei dieser Titration ist, daß man genau konstante Zeiten abwartet, ehe man wieder dieselben Mengen Titerlösung hinzutropfen läßt. Auch das Schütteln muß gleichmäßig stark erfolgen. Man erhält sonst Unregelmäßigkeiten in der Potentialkurve, die man irrtümlich als Endsprung ansehen kann. Diese Methode ist sehr spezifisch. In Gegenwart von Magnesium erhält man für beide Metalle Einzelsprünge. Alle anderen Metalle stören nicht (Tabelle II).

Tabelle II.

0,1 n-Natriumfluorid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumfluorid-Lösung	Aluminium gefunden *g*	Aluminium vorhanden *g*	Cr^{III}-Lösung *ccm*	Fe^{III}-Lösung *ccm*	U^{VI}-Lösung *ccm*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*
8,05	00 000	0,0362	0,0360	10	—	—	—
8,0	00 000	0,0359	0,0360	—	10	—	—
8,05	00 000	0,0362	0,0360	—	—	10	—
8,05	00 000	0,0362	0,0360	—	—	—	10
7,95	00 000	0,0356	0,0362	10	10	10	10

3. Titanbestimmung.

Die potentiometrische Bestimmung des Titans erfolgte nach der Vorschrift von P. Klinger[1]), nach der man Titan und auch Molybdän bestimmen kann. Genau abpipettierte Mengen von Titantetrachloridlösung wurden in einem Erlenmeyerkolben auf 100 *ccm* verdünnt, mit 100 *ccm* konz. Salzsäure versetzt; das 4wertige Titan wurde durch Zugabe von 10 *g* reinem Zinkdraht zu 3wertigem Titan reduziert. Das Gefäß wurde hierbei mit einem Contat-Göckel-Ventil verschlossen. Nach einer Reduktionsdauer von ½ Stde. wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre, die durch hineingeworfene Marmorstücke erzeugt wurde, bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war bei geschlossenem Gefäß nicht rückläufig, der Endsprung groß und deutlich erkennbar. Bei dieser Titration störten Chrom und Aluminium nicht.

[1]) P. Klinger, E. Stengel und W. Koch, Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 433 (1934/35); vgl. diese Ztschrft. 114, 225 (1938).

Wie weit sich diese Bestimmung in Gegenwart der übrigen Metalle der zu behandelnden Gruppe durchführen läßt, wird weiter unten gezeigt (Tabelle III).

Tabelle III.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Titan gefunden *g*	Titan vorhanden *g*	Al-Lösung *ccm*	Cr-Lösung *ccm*
8,7	00 000	0,0416	0,0417	10	—
8,7	00 000	0,0416	0,0417	—	10
17,4	00 000	0,0833	0,0834	10	10
17,35	00 000	0,0831	0,0834	5	5

4. Uranbestimmungen.

a) mit Titantrichlorid.

Bis jetzt war es nicht bekannt, ob 6wertiges Uran von 2wertigem Zinn reduziert wird. Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Bei Zugabe von Stannochlorid schlug der Zeiger des Potentiometers zwar aus, er ging aber nach kurzer Zeit wieder auf die Anfangsstellung zurück. Erhöhte Temperatur, wechselnde Säurekonzentrationen führten zu keinem anderen Ergebnis. Es mußte also ein schärferes Reduktionsmittel verwendet werden, und zwar Titantrichlorid. Zu abgemessenen Mengen Uransalzlösung wurde reichlich Seignettesalz gegeben, auf 250 *ccm* verdünnt, auf genau 60° C erhitzt und mit 25 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Hierauf wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre, die durch hineingeworfene Marmorstücke erzeugt worden war, bei bedecktem Titrierbecher mit 0,1 n-Titantrichloridlösung titriert. Die Potentialeinstellung war rückläufig, der Endsprung mäßig groß. Ein höherer Salzsäure- bzw. Schwefelsäuregehalt störte. Ganz allgemein betrachtet ist diese Titration ziemlich empfindlich.

b) mit Kaliumdichromat.

Ein anderer Weg, um Uran potentiometrisch zu bestimmen, beruht auf der Überführung von 4wertigem in 6wertiges Uran. W. D. Treadwell[1]) führte dies mit Kaliumpermanganat aus. Hierbei stören größere Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure. Ich verwendete daher als Oxydationsmittel Kaliumdichromat. Abpipettierte Mengen Uransalzlösung wurden auf 150 *ccm* verdünnt und im Zinkreduktor (10 *g* Zinkdraht, 100 *ccm* konz. Salzsäure, Contat-Göckel-Ventil als Verschluß) vom 6wertigen zum 4wertigen Uran reduziert. Die Reduktionsdauer betrug ½ Stde.

[1]) Helv. Chimica Acta 5, 732 (1922).

Die UranIV-salzlösung wurde dann filtriert und das Filtrat bei 80° C mit Kaliumdichromat titriert. Diese Titration ist wohl zeitraubender, dafür aber nicht so empfindlich. Aluminium und Chrom stören nicht. Uran und Titan zusammen ergeben einen Summationssprung. In Gegenwart von Eisen erhält man jedoch für beide Metalle Einzelsprünge, eine Tatsache, die für die Aufstellung eines Analysenganges von Wichtigkeit war (Tabelle IV).

Tabelle IV.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Uran gefunden *g*	Uran vorhanden *g*	Al-Lösung *ccm*	Cr^{III}-Lösung *ccm*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*
4,95	00 000	0,0592	0,0595	—	—	—
5,0	00 000	0,0595	0,0595	—	—	—
9,95	00 000	0,1187	0,1190	10	—	—
9,95	00 000	0,1187	0,1190	—	10	—
13,7	00 000	0,0595	0,0595	—	—	10
13,75	00 000	0,0595	0,0595	10	10	10

5. Eisenbestimmungen.

a) mit Stannochlorid.

Analog dem Chrom läßt sich Eisen mit Stannochlorid bestimmen[1]). Eine auf etwa 200 *ccm* verdünnte Eisensalzlösung wurde mit konz. Salzsäure versetzt und bei 75° C in Kohlendioxydatmosphäre bis zum Endsprung titriert. Dieser war groß, nur ein Gehalt von großen Mengen Schwefelsäure setzte seine Größe herab. Hg^{II} verwischt die Potentialkurve. Bi^{III}, Ag, Sb^{V}, As^{V}, Cr^{III} und Al hatten keinen Einfluß auf die Titration. Cr^{VI} ergab neben Fe^{III} einen Einzelsprung.

b) mit Titantrichlorid.

Statt Stannochlorid kann man auch Titantrichlorid als Reduktionsmittel benutzen. Ein peinlich sorgfältiges Arbeiten in Kohlendioxydatmosphäre ist hier wieder erforderlich.

An Säure wurden zu 250 *ccm* Lösung 30 *ccm* konz. Salzsäure zugegeben. Die Versuchstemperatur betrug 60° C. Die Potentialeinstellung war unter diesen Bedingungen gut, der Endsprung mäßig groß. Auch an Weinsäure gebundenes Eisen konnte so bestimmt werden, nur mußte in diesem Falle bei noch höherer Temperatur gearbeitet werden.

c) mit Kaliumdichromat.

Ein dritter Weg ist durch die Reduktion des 3wertigen zu 2wertigem Eisen im Zinkreduktor und die nachfolgende Oxydation des 2wertigen

[1]) Erich Müller und J. Görne, diese Ztschrft. **73**, 385 (1928).

zu 3wertigem Eisen mit eingestellter Kaliumdichromatlösung gegeben. Bestimmte Mengen Eisensalz wurden im Zinkreduktor (10 *g* Zink, Salzsäuregehalt 1:1) ½ Stde. reduziert und von unlöslichen Zinkresten abfiltriert; im Filtrat wurde dann das Eisen bei Zimmertemperatur mit Kaliumdichromat titriert. Der Endsprung war sehr groß. Diese Methode hat den Vorteil, nicht so empfindlich zu sein. Bezüglich ihrer Spezifität gilt das, was schon bei den analogen Bestimmungen des Urans und Titans gesagt worden ist (Tabelle V).

Tabelle V.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Eisen gefunden *g*	Eisen vorhanden *g*
4,4	00 000	0,0245	0,0246
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,9	00 000	0,0496	0,0493
8,9	00 000	0,0496	0,0493

6. Analysengang für die erste Untergruppe.

Die mehr oder weniger weitgehende Spezifität und die allgemeine Anwendbarkeit der verschiedenen, oben durchgeführten Einzelbestimmungen lassen folgenden Analysengang zu. Wechselnde Mengen von Cr-, Al-, Fe-, U- und Ti-salz-Lösungen wurden auf 150 *ccm* aufgefüllt. 50 *ccm* wurden davon abpipettiert; darin wurde Chrom mit Kaliumferricyanid nach Vorschrift I, 1d bestimmt. In dem zweiten Drittel wurde der Gehalt an Aluminium nach Methode I, 2 festgestellt. Im Rest analysierte ich Titan, Uran und Eisen. Wie aus den Einzelbestimmungen zu ersehen ist, lassen sich alle drei Metalle mit Kaliumdichromat bestimmen. Nach der Reduktion im Zinkreduktor (20 *g* Zink, Salzsäuregehalt 1:1, ½ Stde.) wurde unter Luftabschluß von unlöslichen Zinkresten abfiltriert. Im Filtrat wurde dann die Summe von Titan und Uran in mäßig salzsaurer Lösung bestimmt. Nach dem Summationssprung kamen 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, darauf wurde abgekühlt und bis zum Potentialsprung titriert, der den Gehalt an Eisen angab. Bis zu dieser Stelle mußte in Kohlendioxydatmosphäre gearbeitet werden. Hierauf wurde die Lösung wieder in den Zinkreduktor zurückgegeben, mit 50 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und nochmals reduziert. Nach dem Filtrieren wurde das entstandene 3wertige Titan mit Luftsauerstoff oxydiert, indem die Lösung in eine Saugflasche gegeben und mittels der Wasserstrahlpumpe Luft durch sie hindurch gesaugt wurde. Das 4wertige Uran ist so beständig, daß es nicht vom Luftsauerstoff angegriffen wird. Die Oxydation dauerte ½ Stde. In der auf 80° C erhitzten Lösung wurde dann das Uran mit Kaliumdichromatlösung titriert. Der Potentialsprung war gut. Aus der Differenz

ergibt sich der Gehalt an Titan. Der dritte Teil des oben durchgeführten Analysenganges scheint im Vergleich zu sonstigen potentiometrischen Bestimmungen etwas zeitraubend zu sein. Bei günstiger Arbeitseinteilung ist dies jedoch nicht der Fall. So führte ich die Bestimmung des Chroms während der Reduktion im Zinkreduktor, die Bestimmung des Aluminiums während des Oxydationsprozesses durch (Tabelle VI).

Tabelle VI.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Chrom gefunden *g*	Chrom vorhanden *g*
5,05	00 000	0,0087	0,0089
10,2	00 000	0,0178	0,0178
20,35	00 000	0,0354	0,0356
40,8	00 000	0,0712	0,0714

0,1 n-Natriumfluorid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumfluorid-Lösung	Aluminium gefunden *g*	Aluminium vorhanden *g*
32,05	00 000	0,1442	0,1440
16,0	00 000	0,0719	0,0720
7,95	00 000	0,0356	0,0356
3,95	00 000	0,0177	0,0180

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Titan gefunden *g*	Titan vorhanden *g*
8,75	00 000	0,0419	0,0417
17,35	00 000	0,0830	0,0834
34,8	00 000	0,1667	0,1668
8,75	00 000	0,0419	0,0417

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Uran gefunden *g*	Uran vorhanden *g*
9,95	00 000	0,1187	0,1190
5,0	00 000	0,0595	0,0595
4,95	00 000	0,0592	0,0595
9,95	00 000	0,1187	0,1190

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Eisen gefunden *g*	Eisen vorhanden *g*
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,85	00 000	0,0493	0,0493
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,8	00 000	0,0490	0,0493

II. Potentiometrische Bestimmung der Metalle Mn, Co, Ni und Zn.

Außer Mangan und Kobalt kommen die Metalle dieser zweiten Untergruppe nur in einer Wertigkeitsstufe vor. Für ihre Bestimmung eignen sich daher Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen. Als Indikatorelektrode diente die Silbersulfidelektrode, als Vergleichselektrode die stabilisierte Silberelektrode.

1. Manganbestimmungen.

a) mit Oxalsäure.

ManganII-salz-Lösungen wurden zunächst nach der Silberpersulfatmethode zum 7wertigen Mangan oxydiert, mit ungefähr 25 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, auf 200 *ccm* verdünnt und dann bei 70—80° C mit 0,1 n-Oxalsäurelösung titriert. Da Oxalsäure eine gewisse Zeit braucht, um mit MnO_4'-Ionen zu reagieren, mußte in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsamer titriert werden. Der Potentialsprung war sehr groß. Bei dieser Titration stört keines der übrigen Metalle. Sie hat aber einen großen Nachteil. Bei höherem Mangangehalt liegen die erhaltenen Werte um 0,8—1,2 *mg* zu niedrig. Die Silberpersulfatmethode ist nicht imstande, alles 2wertige Mangan zu 7wertigem zu oxydieren. Auch ein Voroxydieren mit konz. Salpetersäure konnte diesen Nachteil nicht beseitigen.

b) mit Kaliumferricyanid[1]).

Zu bestimmten Mangansalzlösungen wurden 20 *g* Citronensäure (in 180 *ccm* Wasser gelöst und mit 80 *ccm* Ammoniak neutralisiert) hinzugegeben und bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Kaliumferricyanidlösung titriert. Es mußte hierbei genau darauf geachtet werden, daß die Temperatur während der Titration nicht über 20—25° C anstieg und daß kräftig geschüttelt wurde. Hierbei wurde das 2wertige Mangan nur bis zum 3wertigen oxydiert, das dann durch die oben erwähnte Citronensäure gebunden wurde. Der Endsprung war deutlich erkennbar. Von den Metallen, die in mehreren Oxydationsstufen vorkommen, stören nur ArsenIII und AntimonIII. Man erhält dann einen flachen, kaum erkennbaren Potentialsprung, der jedoch nicht an der richtigen Stelle liegt.

[1]) P. Dickens und G. Maaßen, vgl. diese Ztschrft. **114**, 229 (1938).

In Gegenwart von Eisen muß noch genauer auf Einhaltung der Temperatur geachtet werden. Kobalt wird, wie weiter unten gezeigt wird, mittitriert, wenn man die Citronensäure-Konzentration erhöht. Bei einer Citronensäure-Konzentration von 35 *g* in 200 *ccm* Wasser und 120 *ccm* Ammoniak erhält man genau die Summe des Gehaltes an Mangan und Kobalt. 3wertiges Kobalt wird in ammoniakalischer Lösung und in der Kälte von Kaliumferricyanid nicht angegriffen.

c) nach Erich Müller mit Kaliumpermanganat.

2wertiges Mangan läßt sich potentiometrisch noch wie folgt bestimmen. Nach Erich Müller[1]) wird 2wertiges Mangan in Gegenwart von Fluor-Ionen durch Kaliumpermanganat in 3wertiges Mangan übergeführt. Die Konzentration der Fluor-Ionen bedingt die Größe des Potentialsprunges. Bei geeigneter Wahl der Säurekonzentration kann die Titration bei Zimmertemperatur und somit in Glasgefäßen durchgeführt werden. Die Mangansalzlösungen wurden auf 120 *ccm* verdünnt, tropfenweise bis zum Auftreten einer schwachen Trübung mit Natronlauge versetzt; die nun annähernd neutrale Lösung wurde nach Zugabe von 20 *g* Natriumfluorid und 15 *ccm* konz. Salzsäure mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war am Anfang etwas rückläufig, der Sprung selbst sehr groß. Bei dieser Bestimmung stört die Gegenwart der anderen Metalle der zu behandelnden Gruppe nicht, wenn man die oben angegebenen Konzentrationen an Salzsäure und Natriumfluorid genau einhält.

Untersucht man die drei Manganbestimmungen auf ihre Spezifität, so muß man die Methode nach Erich Müller als die vorteilhafteste ansehen. Die Manganbestimmung mit Oxalsäure läßt sich nur bei geringem Mangangehalt durchführen. Bei der Titration mit Kaliumferricyanid stört Kobalt (Tabelle VII).

Tabelle VII.

0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung	Mangan gefunden *g*	Mangan vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*	Co-Lösung *ccm*
2,5	99 650	0,0136	0,0137	10	—	—
2,5	99 650	0,0136	0,0137	—	10	—
5,05	99 650	0,0275	0,0274	—	—	10
10,05	99 650	0,0547	0,0548	10	10	10

[1]) Erich Müller und O. Wahle, Ztschrft. f. anorg. Chem. **129**, 33 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 146 (1923).

2. Kobaltbestimmungen.

a) mit Kaliumcyanid.

W. Grundmann[1]) hat diese Bestimmung genauer untersucht und festgestellt, daß auf 1 Co fünf Äquivalente CN' entfallen; ferner hat dieser Autor festgestellt, daß im Gegensatz zu der später zu behandelnden Nickelbestimmung nach der gleichen Vorschrift bei der Kobaltbestimmung die Gegenwart von NH_4OH, Ag, Hg, Cu, Zn und Cd stört. Diese Angaben fand ich in vollem Maße bestätigt. Ist Nickel zugegen, so erhält man genau die Summe von Kobalt + Nickel. Die Versuche wurden in neutraler Lösung und in Gegenwart von neutralem Natriumtartrat (3—5 *g*) durchgeführt.

b) mit Kaliumferricyanid.

Nach P. Dickens und G. Maaßen[2]) ist es möglich, 2wertiges Kobalt in alkalischer Lösung unter Verwendung eines geeigneten Oxydationsmittels in 3wertiges Kobalt überzuführen, wenn Gelegenheit zur Komplexsalzbildung gegeben ist. Wie bei der analogen Manganbestimmung wurde zu bestimmten Kobaltsalzlösungen Citronensäure (20 *g* in 180 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 80 *ccm* Ammoniak neutralisiert) hinzugegeben und dann das Kobalt unter mäßigem Schütteln bei 25° C mit Kaliumferricyanid titriert. Die Potentialeinstellung war prompt, der Endsprung so groß, daß diese Bestimmungsmethode zur Titerstellung des Kaliumferricyanids dienen kann. Die Spezifität dieser Reaktion ist genau so weitgehend wie die bei der parallelen Manganbestimmung. Für die Aufstellung eines Analysenganges ist diese Titration von Bedeutung. Sie ermöglicht nämlich, Kobalt neben Nickel in allen Mengenverhältnissen zu bestimmen, was bisher nach der Methode mit Kaliumcyanid nicht möglich war (Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Kobalt gefunden *g*	Kobalt vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*
2,5	00 000	0,0147	0,0147	10	—
5,0	00 000	0,0295	0,0294	10	10
5,0	00 000	0,0295	0,0294	10	5
9,95	00 000	0,0586	0,0588	5	10

3. Nickelbestimmung.

Auf demselben Wege wie Kobalt bei der Bestimmung mit Kaliumcyanid läßt sich auch Nickel erfassen. Im Gegensatz zur Kobalttitration

[1]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 1 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 229 (1938).

konnte W. Grundmann Nickel auch in Gegenwart größerer Mengen von Ammoniak bestimmen. Dadurch wird die Nickelbestimmung spezifischer. So konnten Zink und Cadmium, die bei der Kobaltbestimmung störten, durch einen reichlichen Überschuß von Ammoniak komplex gebunden werden. Alle übrigen Metalle können mit Wein- oder Citronensäure gebunden werden. Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur in Ammoniak enthaltender Lösung durchgeführt. Als komplexbildendes Mittel wurde Citronensäure verwendet (10 *g* auf 200 *ccm* Lösung). (Tabelle IX.)

Tabelle IX.

0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung	Nickel gefunden *g*	Nickel vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Mn-Lösung *ccm*
9,5	02 282	0,0147	0,0147	10	—
9,5	02 282	0,0147	0,0147	—	10
19,0	02 282	0,0294	0,0294	10	10
19,0	02 282	0,0294	0,0294	5	—

4. Zinkbestimmung.

Von den verschiedenen Methoden, Zink quantitativ zu erfassen, ist nur die mittels Natriumsulfids als geeignet anzusehen[1]). Zink in Gegenwart von QuecksilberII-chlorid mit Kaliumrhodanid zu fällen, ist nur in reinen Salzlösungen möglich, Zink mit Kaliumferricyanid zu titrieren, ergibt Werte, die durchweg um 1% zu niedrig liegen. Deshalb beschränkte ich mich auf Untersuchungen, in denen Zink als Sulfid bestimmt wurde. Zink wurde in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Natriumsulfidlösung titriert. Ammoniak durfte nicht zugegen sein, da dadurch ein Mehrverbrauch an Natriumsulfid verursacht wurde. Weinsäure störte nicht, wohl aber Citronensäure. Diese Bestimmung ist genau, aber nicht sehr spezifisch. Bekanntlich liefern alle Schwermetalle mit Sulfid-Ionen entsprechende Salze. Nach den Löslichkeitsprodukten müßten bei der Titration mehrerer Metalle Zwischensprünge auftreten. Dies ist jedoch nur in beschränktem Maße der Fall. Zink läßt sich nur neben Cu, Ag und Mn bestimmen. Alle übrigen Metalle stören. In Gegenwart von Kobalt und Nickel ist es möglich, diese beiden Metalle komplex mit entsprechenden Mengen Kaliumcyanid zu binden, so daß diese Zinkbestimmung für den aufzustellenden Analysengang verwendet werden konnte (Tabelle X, S. 397).

[1]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. physik. Chem. A **168**, 293 (1934).

Tabelle X.

0,1 n-Natriumsulfid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumsulfid-Lösung	Zink gefunden *g*	Zink vorhanden *g*	Mn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*	Co-Lösung *ccm*
4,85	01 325	0,0136	0,0163	10	—	—
9,7	01 325	0,0327	0,0326	—	10	—
19,35	01 325	0,0652	0,0652	—	—	10
38,7	01 325	0,1304	0,1304	10	10	10

5. Analysengang für die zweite Untergruppe.

Auf Grund der oben durchgeführten Untersuchungen über Spezifität und praktische Anwendbarkeit der Reaktionen konnte für die zweite Untergruppe folgender Analysengang aufgestellt werden.

Wechselnde Mengen von Mn-, Co-, Ni- und Zn-Salzlösungen wurden auf genau 200 *ccm* aufgefüllt. In den ersten 50 *ccm* wurde Mangan nach der Methode von Erich Müller (II, 1c) bestimmt. In weiteren 50 *ccm* Lösung titriert man die Summe des Gehaltes an Mangan und Kobalt nach Vorschrift II, 2b. Als Differenz beider Bestimmungen erhält man den Gehalt an Kobalt. In dem dritten Viertel wurde die Summe von Kobalt und Nickel cyanometrisch erfaßt. Nach W. Grundmann ist der Zinkcyankomplex so instabil, daß er von Silber-Ionen unter Bildung von Silbercyanid angegriffen wird. Anders verhalten sich die entsprechenden Kobalt- und Nickelverbindungen. Sie reagieren nicht mit Silbernitrat. Eine indirekte Bestimmung der Summe von Kobalt und Nickel ist somit neben Zink möglich. Die oben angeführten 50 *ccm* wurden auf 200 *ccm* verdünnt, mit einem Überschuß einer eingestellten Kaliumcyanidlösung versetzt; der Überschuß wurde mit 0,1 n-Silbernitratlösung zurücktitriert. Bei der Rücktitration erhält man einen deutlichen Sprung, wenn die freien und an Zink gebundenen Cyan-Ionen mit Silbernitrat als Silbercyanid aus der Lösung entfernt waren. Aus dieser Bestimmung und dem vorher bestimmten Gehalt an Kobalt ergibt sich durch Subtraktion das vorhandene Nickel. Im Rest wurde das Zink bestimmt. Zu diesem Zwecke mußte zur Lösung so viel 0,1 n-Kaliumcyanidlösung gegeben werden, wie dem bestimmten Gehalt an Kobalt und Nickel entsprach, um diese Metalle komplex zu binden, außerdem 5 *g* Natriumacetat und 3 *g* Natriumtartrat. Ein Überschuß von Kaliumcyanid wirkte nachteilig auf die Zinkbestimmung ein. Das Zink wurde dann nach Vorschrift II, 4 bestimmt. Die Potentialeinstellung war in allen Fällen bei Einhaltung der ausgearbeiteten Vorschriften prompt, die Endsprünge waren deutlich erkennbar (Tabelle XI, S. 398).

Tabelle XI.

0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung	Mangan gefunden *g*	Mangan vorhanden *g*
2,55	99 650	0,0138	0,0137
5,05	99 650	0,0275	0,0274
10,05	99 650	0,0547	0,0548
20,1	99 650	0,1096	0,1096

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Kaliumferricyanid-Lösung für Mangan umgerechnet *ccm*	Kobalt gefunden *g*	Kobalt vorhanden *g*
12,5	00 000	2,5	0,0589	0,0588
10,0	00 000	5,0	0,0295	0,0294
12,45	00 000	9,95	0,0147	0,0147
22,45	00 000	19,95	0,0147	0,0147

0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung	Kaliumcyanid-Lösung für Kobalt umgerechnet *ccm*	Nickel gefunden *g*	Nickel vorhanden *g*
56,7	02 282	47,25	0,0145	0,0147
72,6	02 282	23,65	0,0293	0,0294
87,9	02 282	11,8	0,1176	0,1176
49,8	02 282	11,8	0,0586	0,0588

0,1 n-Natriumsulfid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumsulfid-Lösung	Zink gefunden *g*	Zink vorhanden *g*
9,95	99 820	0,0324	0,0326
10,0	99 820	0,0326	0,0326
19,95	99 820	0,0650	0,0652
20,0	99 820	0,0652	0,0652

Herrn Dr. W. Grundmann, der mir bei der Durchführung dieser Untersuchung ratend und helfend zur Seite gestanden hat, sage ich meinen besten Dank.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse.

Von

F. Reimers.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Pharmacopöe-Kommission, Kopenhagen.

[Eingegangen am 30. November 1939.]

1. Die untersuchten Analysenmethoden.

Von den vielen bestehenden Verfahren, die zur Bestimmung von Jod in organischem Material, besonders in der Schilddrüse, dienen, gehört die Methode, die ursprünglich von A. Hunter[1]) ausgearbeitet worden ist, zu den am häufigsten angewendeten und am besten durchgearbeiteten. Nach dieser Methode verfährt man wie folgt. Die organische Substanz wird zerstört durch Erhitzen mit einer Mischung von Kaliumcarbonat, wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumnitrat (in einem derartigen Mischungsverhältnis, daß die Mischung den möglichst niedrigen Schmelzpunkt erhält). Nach dem Abkühlen und dem Auflösen in Wasser wird als Oxydationsmittel eine Lösung von Natriumhypochlorit zugesetzt; dann wird mit Phosphorsäure angesäuert. Man findet jetzt das Jod als Jodat, das nach dem Abdampfen des Chlorüberschusses mit Thiosulfat titriert werden kann, indem man Kaliumjodid zusetzt, das mit Jodat Jod frei macht:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 6\,J + 3\,H_2O.$$

Jedes Atom Jod in der organischen Substanz entspricht danach 6 Atomen Jod, die titriert werden.

Bei Durchsicht der Literatur, die die Bestimmung von Jod in der Schilddrüse behandelt, findet man gewöhnlich angegeben, daß Hunters Methode — zum Teil im Gegensatz zu anderen Methoden — den Vorteil hat, daß sie leicht ausführbar ist und nur geringe Möglichkeit bietet für einen Verlust von Jod beim Aufschluß, beim Ansäuern und beim Abdampfen von Chlor. Dagegen weicht diese Methode in einem Punkt nicht von den übrigen Methoden ab: Ein Blindwert muß bestimmt werden. Dieser verursacht nicht nur mehr Arbeit, sondern auch eine erhöhte Unsicherheit in den Ergebnissen der Analyse. Dieser Blindwert kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden: Das Nitrat kann in phosphorsaurer Flüssigkeit langsam Jodid zu Jod oxydieren. Aus Nitrat wird durch das Aufschließen teilweise Nitrit gebildet, das Jodausscheidung gibt, falls nicht vollkommen oxydiert oder abgeraucht wird; Phosphorsäure enthält immer, wenn sie nicht ganz besonders gereinigt ist, oxydierende Verunreinigungen. Auch von der Hypochloritlösung, die aus Chlorkalk und Natriumcarbonat hergestellt wird, kann die oxydierende Substanz

[1]) Journ. of Biol. Chem. 7, 321 (1909); vgl. diese Ztschrft. 51, 788 (1912).

herrühren, indem z. B. beim Aufbewahren der Lösung langsam Chlorat gebildet wird, das durch Kochen mit Phosphorsäure schwerlich vollständig gespalten wird. Die Hypochloritlösung muß deshalb frisch hergestellt sein. Im folgenden wird gezeigt, daß das Chlorat vom Chlorkalk stammen kann und daß dieser Chloratgehalt oft die wesentliche Ursache für den Blindwert ist.

Trotz der vorgeschlagenen Modifikationen ist es nur in einem Fall gelungen, daß die Methode von Hunter keinen Blindwert zeigt, nämlich in der Modifikation, die wir B. Norman-Jensen[1]) verdanken und die unter anderem in das Buch „Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten"[2]) aufgenommen ist. Das Verfahren wird in folgender Weise durchgeführt: Um eine Zersetzung der genannten oxydierenden Stoffe so weit wie möglich zu sichern, wird die Acidität während des Eindampfens erhöht, indem die Phosphorsäure durch die stärkere Säure Schwefelsäure ersetzt wird. Und um außerdem die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodid und den oxydierenden Stoffen herabzusetzen, wird die Titration nicht in phosphorsaurer, sondern in essigsaurer Lösung vorgenommen, indem man die Schwefelsäure mit einer Base neutralisiert nnd Eisessig zusetzt.

Ein Vergleich der Methode Hunter und der Modifikation Norman-Jensen ergab als Resultat, daß die ersterwähnte Methode etwas höhere Ergebnisse lieferte als die letztere. Es mußte deshalb näher untersucht werden, ob die Ursache darin lag, daß Hunters Methode zu hohe, oder daß die Modifikation zu niedrige Resultate ergab.

Hunters Methode wurde bei den Untersuchungen in der Form angewendet, in der sie in Ph. U. S. A. XI aufgenommen ist; diese Vorschrift ist unter Benutzung eingehender Untersuchungen vieler Einzelheiten von G. D. Beal und C. R. Szalkowski[3]) ausgearbeitet worden. Jedoch wurden einzelne kleine Änderungen der Technik der Methode vorgenommen. [Die Erwärmung wird am praktischsten in 50 *ccm*-Nickeltiegeln vorgenommen, statt in solchen von 125 *ccm* Inhalt. Die Lösung der Aufschlußmischung wird filtriert, da eine geringe Menge von Unlöslichem unzuverlässige Resultate bewirken kann; man muß infolgedessen eine geringe Menge (ein paar Zentigramm genügen) Talkum zusetzen, um das Stoßen während des Eindampfens zu verhindern. Die Titration wird ausgeführt mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung anstatt mit 0,005 n-Lösung.] Da die Ausführung der Methode übrigens besonders befriedigt, wurde sie auch in Verbindung mit der Modifikation Norman-Jensen benutzt, so daß die beiden Methoden nur in folgenden Punkten voneinander

[1]) Bull. Féd. Int. Pharm. **13**, 73 (1932) und **19**, 25 (1938). — [2]) Spezialitäten-Kommission des Internationalen Apothekerbundes, vgl. diese Ztschrft. **91**, 400 (1933) und **116**, 300 (1939). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 742 (1935).

ander abweichen: Nach dem Aufschluß, dem Lösen und dem Zusatz von Natriumhypochloritlösung wird in dem einen Fall mit Phosphorsäure angesäuert, während in dem anderen Fall 45 *ccm* einer abgekühlten Mischung von 1 Raumteil Schwefelsäure und 3 Raumteilen Wasser zugesetzt werden. Im letzterwähnten Fall wird die Titration nach dem Neutralisieren mit 2 n-Natronlauge (Phenolphthalein) und Zusatz von 25 *ccm* Eisessig und Kaliumjodid unternommen. Die zwei Methoden werden im folgenden als Phosphorsäuremethode und als Essigsäuremethode bezeichnet.

Bei der Analyse eines Präparates von getrockneter Schilddrüse wurden gefunden:

Nach der Phosphorsäuremethode: 0,2374 — 0,2405 — 0,2388 — 0,2383% J; Durchschnitt 0,2388%;

nach der Essigsäuremethode: 0,2349 — 0,2359 — 0,2344 — 0,2338% J; Durchschnitt 0,2348%.

Von dem nach der Phosphorsäuremethode erhaltenen Wert ist der Blindwert abgezogen, der in diesem Fall 0,04 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung betrug; die Essigsäuremethode gab keinen Blindwert.

Man kann sich mehrere Ursachen dafür vorstellen, daß die Essigsäuremethode zu niedrige Resultate geben könnte. Beal und Szalkowski haben gefunden, daß beim Einkochen einer phosphorsauren Jodatlösung kein Jodverlust stattfindet; man hat dagegen keinen Beweis dafür, daß das Einkochen einer schwefelsauren Lösung keinen Jodverlust veranlaßt. Zwar erreicht man durch die Titration in essigsaurer Lösung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Freimachens von Jod aus Jodid auf Grund der Anwesenheit von Chlorat und anderen unerwünschten oxydierenden Stoffen in so hohem Grad herabgesetzt wird, daß kein Blindwert vorkommt; aber auch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodat und Jodid wird in hohem Grad herabgesetzt, was man deutlich bei der Titration sieht, da die Flüssigkeit nach Entfärbung mit Thiosulfat schnell wieder blau wird. Diese Erscheinung kann sich einige Male wiederholen, nachdem die Flüssigkeit von neuem entfärbt worden ist. Auf diese Weise kann leicht ein zu niedriges Resultat festgestellt werden.

Nach Vorschlag von Norman-Jensen wurde deshalb versucht, die Essigsäure ($p_K = 4{,}73$) durch die etwas stärkere Citronensäure ($p_{K_1} = 3{,}10$) zu ersetzen. Hierdurch wird erreicht, daß der mit der Chinhydronelektrode gemessene p_H-Wert in der fertig titrierten Lösung von 2,60 bei der Essigsäuremethode auf 2,26 bei Zusatz von 10 *g* Citronensäure und 2,03 bei Zugabe von 20 *g* Citronensäure vermindert wird. Dieses führt zu einer wesentlichen Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung: $JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 6\,J + 3\,H_2O$, da diese Geschwindigkeit

proportional mit C_H^2· ansteigt[1]). Bei Analysen mit dieser Citronensäuremethode sieht man deshalb nicht die ständige Rückkehr der blauen Farbe; trotzdem ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorat und Jodid noch immer so gering, daß die Methode keinen Blindwert gibt.

In der Tabelle I sind einige Resultate von Analysen von getrockneten Schilddrüsen wiedergegeben, die nach diesen drei Methoden ausgeführt worden sind, hierbei wurde außerdem die Essigsäuremethode in der Weise abgeändert, daß bei dem Abdampfen von Chlor auf verschiedene Volumina eingekocht wurde.

Tabelle I.

Vergleich von Methoden zur Jodbestimmung in getrockneten Schilddrüsen.

Methode	% Jod	Mittel
Phosphorsäuremethode . .	0,2393 — 0,2424 — 0,2423	0,2410
Essigsäuremethode*) . .	0,2345 — 0,2304 — 0,2348 — 0,2319	0,2329
„ **) . .	0,2344 — 0,2351 — 0,2313 — 0,2331	0,2335
„ †) . . .	0,2330 — 0,2340 — 0,2364	0,2345
Citronensäuremethode††) .	0,2313 — 0,2353 — 0,2340 — 0,2338	0,2336

*) Auf 175 *ccm* eingedampft.
**) Auf 200 *ccm* eingedampft.
†) Auf 250 *ccm* eingedampft, danach 50 *ccm* Wasser zugesetzt und erneut auf 250 *ccm* eingedampft.
††) 10 *g* Citronensäure.

Die Unterschiede zwischen den Resultaten der Citronensäuremethode und den mit der Essigsäuremethode erhaltenen Werten und zwischen den Resultaten der drei Modifikationen der letztgenannten Methode deuten darauf hin, daß die Essigsäuremethode mit Fehlern der beiden oben vermuteten Ursachen behaftet ist. In den folgenden Abschnitten wurden deshalb diese Ursachen näher untersucht, ebenso wurde auch die Möglichkeit von Fehlern in der Phosphorsäuremethode geprüft.

2. Der Einfluß des Eindampfens.

Da, wie im ersten Abschnitt erwähnt, alle Verhältnisse der ausgeführten Analysen die gleichen sind, ausgenommen die Reaktion beim Eindampfen und bei der Titration, wurden die in den folgenden Abschnitten ausgeführten Versuche nicht alle an der Schilddrüse vorgenommen, sondern in vielen Fällen mit Lösungen von Kaliumjodat (zur Analyse) oder von Kaliumjodid. Zu bekannten Mengen von diesen Lösungen wurden eine Lösung von 20 *g* Nitrataufschlußmischung in 200 *ccm* Wasser, 50 *ccm*

[1]) E. Abel und F. Stadler, Ztschrft. f. physik. Chem. **122**, 49 (1926); E. Abel und K. Hilferding, **136**, 186 (1928).

Natriumhypochloritreagens (frisch hergestellt) und etwa 0,02 *g* Talkum zugesetzt, worauf mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure angesäuert wurde. Die Analyse wurde genau wie bei der Untersuchung von Drüsen durchgeführt.

Tabelle II.

Untersuchung des Jodverlustes beim Eindampfen (Citronensäuremethode). Zu jeder Analyse wurden 10,00 *ccm* Kaliumjodatlösung ~ 4,98 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfat-Lösung verwendet.

1 Vol. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser *ccm*	Eingedampft auf *ccm*	Verbrauch an 0,02 n-Thiosulfatlösung *ccm*	Mittel %
45	250	4,89 — 4,87 — 4,88	98,0
45	175	4,89 — 4,88 — 4,90	98,2
40	250	4,92 — 4,92 — 4,92	98,8
40	175	4,91 — 4,92 — 4,93	98,8
35	175	4,99 — 5,01 — 5,00	100,4
35	150	5,00 — 5,00 — 5,00	100,4
35	125	4,99 — 5,01 — 5,01	100,4

Tabelle III.

Untersuchung des Jodverlustes beim Einkochen (Citronensäure- und Phosphorsäuremethode). Zu jeder Analyse fanden 20,00 *ccm* Kaliumjodatlösung ~ 19,93 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung Verwendung.

Säure	Verbrauch an 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung *ccm*	Mittel (abzügl. Blindwert) %
35 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol.) . .	19,93 — 19,93 — 19,96	100,4
40 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol.) . .	19,90 — 19,92 — 19,90	99,9
45 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol.) . .	19,89 — 19,91 — 19,90	99,8
60 *ccm* Phosphorsäure (1 Vol. + 1 Vol.) . .	20,32 — 20,27 — 20,29	101,3
60 *ccm* Phosphorsäure (1 Vol. + 1 Vol.) *) .	19,95 — 19,97 — 19,97	100,2

*) Vor der Titration wurden 10 *ccm* konz. Natriumhydroxydlösung zugesetzt.

Die in der Tabelle I wiedergegebenen, orientierenden Versuche deuteten darauf hin, daß das Einkochen einer Jodatlösung, die Schwefelsäure enthält, zu Verlust von Jodat führen könnte. Um diese Frage näher zu untersuchen, wurden die Versuche der Tabellen II und III ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe ist eine Jodkonzentration von

gleicher Größenordnung wie bei den Drüsenanalysen benutzt worden, bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Jodkonzentration größer gewählt, die Titration wurde daher in diesen Fällen mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung ausgeführt.

Besonders die Versuche in der Tabelle II (S. 403) zeigen, daß ein Verlust von Jodat beim Eindampfen einer schwefelsauren Lösung stattfinden kann und daß dieser Verlust um so größer wird, je größer der Säureüberschuß ist.

In den folgenden Versuchen wurden deshalb bei den Methoden, wo Schwefelsäure angewendet wurde, 35 *ccm* verdünnte Schwefelsäure angewendet; wenn nichts anderes angegeben ist, wurde auf 175 *ccm* eingedampft. Es wurden dann zur Neutralisation etwa 10—15 *ccm* 2 n-Natronlauge hinzugefügt, während man bei Anwendung von 40 und 45 *ccm* Säure etwa 30—40 *ccm* bzw. etwa 50—60 *ccm* 2 n-Natronlauge benötigt.

3. Die Bedeutung des Chloratgehalts des Chlorkalks.

In der Tabelle III (S. 403) werden außerdem die Resultate einiger Versuche mitgeteilt, bei denen Phosphorsäure benutzt wurde. Während der Blindwert bei den früher besprochenen Versuchen bei der Phosphorsäuremethode recht gering war (etwa 0,05 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung), war er hier viel größer, und zwar betrug er 0,10 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Die Tabelle zeigt, daß die Resultate der Phosphorsäuremethode zu hoch sind, obwohl man den Blindwert abrechnete; der Fehler wird aber wesentlich kleiner, wenn man die Phosphorsäure vor der Titration teilweise mit einer so großen Menge Lauge (10 *ccm* konz. Natriumhydroxydlösung oder 6 *g* Kaliumhydroxyd) neutralisiert, so daß man wie bei der Citronensäuremethode den p_H-Wert auf etwa 2,2 einstellt. Der Blindwert ist nach diesem Laugezusatz gering.

Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß die Phosphorsäuremethode etwas zu hohe Resultate geben kann, und zwar nicht nur in dem Fall, wo der Blindwert sehr groß ist. Die Ursache hierfür ist nicht nur zu suchen in der oxydierenden Wirkung der Verunreinigungen der Phosphorsäure oder im Nitrat, sondern hauptsächlich in dem wechselnden Gehalt an Chlorat in dem zur Herstellung der Hypochloritlösung benutzten Chlorkalk. Aus der Tabelle IV (S. 405) geht sehr deutlich hervor, wie das Resultat der Phosphorsäuremethode (selbst wenn der Blindwert abgerechnet wird) bei den verschiedenen Proben Chlorkalk schwankt. Die Versuche wurden mit einer Kaliumjodatlösung von ähnlicher Konzentration wie bei den Versuchen in der Tabelle II (10 *ccm* ~ 4,97 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung) ausgeführt. Alle Versuche wurden dreimal wiederholt; die in der Tabelle IV angegebenen Werte sind die Durchschnittszahlen der einzelnen Versuche.

Tabelle IV.

Jodbestimmung mit verschiedenen Chlorkalkpräparaten.
Folgender Prozentgehalt an Kaliumjodat (abzügl. Blindwert) wurde titriert.

Methode	Chlorkalk						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Phosphorsäure-methode	99,8	100,5	102,8	etwa 108	etwa 116	100,8	101,4
Phosphorsäure-Natronlaugemethode .	99,9	99,9	100,3	99,8	100,6	98,6	99,0
Citronensäure-methode	100,0	99,9	100,1	100,4	100,0	99,8	99,6
Citronensäure-methode*)	97,9	99,0	99,6	98,8	99,4	98,0	98,4
Schwefelsäure-Phosphorsäuremethode**)	—	—	—	etwa 108	etwa 128	99,6	100,2
Essigsäuremethode .	—	—	99,3	—	—	—	—

*) Mit 40 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol. Wasser) angesäuert.
**) Mit 35 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol. Wasser) angesäuert, vor dem Titrieren neutralisiert und mit 20 *ccm* Phosphorsäure (1 Vol. + 1 Vol. Wasser) angesäuert.

Die Tabelle zeigt, daß die Phosphorsäuremethode in fast allen Fällen zu hohe Resultate gegeben hat, und zwar mit den Chlorkalkproben IV und V selbst nach Abrechnung eines großen Blindwertes immer noch viel zu hohe. Nach Zusatz von Natriumhydroxyd, so daß der p_H-Wert während der Titration etwa 2,2 wird, sind die Resultate dagegen fast richtig. Auch in den Versuchen, bei denen erst mit Schwefelsäure eingekocht und dann mit Base neutralisiert und in phosphorsaurer Lösung titriert wurde, erhält man mit den Chlorkalkpräparaten IV und V sehr hohe Resultate. Diese Wirkung des Chloratgehaltes des Chlorkalks kann deshalb nicht allein durch Eindampfen mit starken Säuren aufgehoben werden, sondern, wie die Versuche bei teilweiser Neutralisierung zeigten, nur durch Herabsetzung der Acidität bei der Titration. Bei den Versuchen in den Tabellen II und III (S. 403) wurde gezeigt, daß, je größer die Säurekonzentration während des Eindampfens war, um so niedriger das Resultat ausfiel. Es wäre denkbar, daß diese Feststellung in Wirklichkeit nicht nur einem Jodverlust zugeschrieben werden kann, sondern auch einer weitergehenden Zersetzung des Chlorats, so daß die erzielten richtigen Resultate eigentlich zwei Fehlern, die sich aufheben (Jodverlust und Chloratwirkung), zu verdanken sind. Die Tabelle IV zeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft. Bei allen Chlorkalkproben erhält man niedrigere Resultate, wenn bei Verwendung der Citronensäuremethode 40 *ccm* verdünnte Schwefelsäure statt 35 *ccm* angewendet werden. Der letztere Zusatz ergab in allen

Fällen richtige Resultate. Wenn das Chlorat auch bei der Citronensäuremethode die Möglichkeit hätte, sich deutlich bemerkbar zu machen, würden die Proben IV und V der Tabelle IV Resultate gegeben haben, die von den übrigen abwichen.

Die angewendeten Chlorkalkproben Nr. I—V enthielten ungefähr 30% wirksames Chlor, während die Präparate VI und VII, die die gleichen wie II und III waren, aber erst nach einigen Jahren Aufbewahrung im Laboratorium angewendet wurden, nur ungefähr 6% enthielten. Die Resultate dieser zwei letzten Proben zeigen infolgedessen, daß der Chloratgehalt in den Proben IV und V nicht während der Aufbewahrung entstanden sein kann, sondern sich während der Herstellung gebildet haben muß, wahrscheinlich als Folge der zu hohen Temperatur während der Herstellung.

Bei der Citronensäuremethode war der Blindwert mit allen Chlorkalkpräparaten Null. Bei der Phosphorsäuremethode betrug der Blindwert 0,04—0,05 *ccm* (0,02 n-Natriumthiosulfatlösung) mit den Präparaten I, II, III, VI und VII, mit den Präparaten IV und V dagegen etwa 0,4 bis 0,6 *ccm*. Eine ähnliche Größe hatte der Blindwert, wenn man mit Schwefelsäure eindampfte und in phosphorsaurer Flüssigkeit titrierte. Dagegen führte die teilweise Neutralisierung der Phosphorsäure vor der Titrierung zu einer kräftigen Herabsetzung des Blindwertes auf 0,02 bis 0,04 *ccm*, die letztgenannten Werte beziehen sich auf die Präparate IV und V. Während die blaue Farbe nach der Titration nur langsam zurückkehrt bei den Methoden, die einen kleinen Blindwert geben, kehrt sie bei den anderen Methoden recht schnell zurück, besonders bei den Präparaten IV und V, wo die Bestimmung dieser Ursache sehr unsicher ist.

4. Die Bedeutung der Reaktion für die Titration.

Es wurde im ersten Abschnitt erwähnt, daß nicht nur die Reaktion zwischen Chlorat usw. und Jodid, sondern auch diejenige zwischen Jodat und Jodid langsamer verläuft, wenn der p_H-Wert der Flüssigkeit größer wird, und im dritten Abschnitt wurde nachgewiesen, daß die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorat und Jodid infolge einer Änderung des p_H-Wertes auf etwa 2,2 (Citronensäure oder Phosphorsäure + Natriumhydroxyd) so deutlich war, daß selbst recht große Mengen Chlorat keinen wesentlichen Einfluß auf das Titrationsergebnis mehr hatten. Bis jetzt fehlt aber noch der Beweis dafür, daß die Reaktion zwischen Jodat und Jodid bei dieser Reaktion zu Ende verläuft innerhalb der Zeit, die man üblicher Weise gebraucht, um die Titration auszuführen (diese wurde bei den bis jetzt besprochenen Versuchen ½ Min. nach dem Zusatz von Kaliumjodid angefangen).

Die reaktionskinetischen Untersuchungen dieser Reaktion, die unter

anderem von E. Abel und F. Stadler[1]) sowie von E. Abel und K. Hilferding[2]) untersucht wurden, sind unter Voraussetzungen und Umständen ausgeführt, die wesentlich von den vorhandenen abweichen. Auf der Grundlage der Versuchsdaten dieser Forscher kann man deshalb nicht mit Sicherheit berechnen, ob der Prozeß während der Titration bis zum Ende gelangt. Rein praktisch läßt sich jedoch leicht nachweisen, daß Titrationen, die bei einem p_H-Wert von etwa 2,2 ausgeführt werden, das gleiche Resultat ergeben wie Titrationen bei kleineren p_H-Werten, wenn die Lösungen die gleichen Salzmengen wie bei der Jodbestimmung in Drüsen enthalten. Auch die folgenden Versuche zeigen dieses Ergebnis. Die Versuche, deren Zweck darin bestand, orientierende Aufschlüsse über die Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen p_H-Werten zu geben, wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Man hat eine Reihe von Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzung, abgesehen davon, daß sie kein Jodat enthalten, sehr der der Lösungen der Aufschlußmischung, die titriert werden, ähnelt. Diese Lösungen werden alsdann schnell in Mischungen gegossen, die enthalten: 10,00 *ccm* einer etwa 0,01 n-Kaliumjodatlösung ($\sim$ 4,96 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung), 95—99% der äquivalenten Menge von 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung, 0,2 *g* Kaliumjodid (in 10 *ccm* Wasser gelöst) und etwas Stärkeindikator. Danach wird die Zeit gemessen, die verstreicht, bis die Lösung anfängt, eine bläuliche Farbe anzunehmen. Auf diese Weise wird man einen Anhalt, wenn auch kein absolut genaues Maß, dafür erhalten, wie viel Zeit unter den vorhandenen Umständen verstreicht, bis z. B. 95% des Jodats mit Jodid reagiert haben.

Von den Resultaten soll folgendes gesagt werden: Die gemessenen Reaktionszeiten hängen natürlich von der Temperatur ab, aber z. B. bei einer Temperatur von etwa 19° wurden (im Durchschnitt mehrerer Versuche) 9,9 und 12,3 Sek. gebraucht, bis 95% des Jodats reagiert hatten, wenn mit 30 oder 20 *ccm* Eisessig ($p_H = 2{,}49$ und 2,59) angesäuert wurde, während keine meßbare Zeit verlief, bis die Flüssigkeit nach Zusatz von 98 oder 99% der benötigten Natriumthiosulfatmenge und Ansäuern mit Citronensäure ($p_H = 2{,}17$), Phosphorsäure ($p_H = 1{,}67$) oder Phosphorsäure + Natriumhydroxyd ($p_H = 2{,}24$) blau wurde. Es geht hieraus hervor, daß die Essigsäuremethode ein längeres Ruhen als ½ Min. verlangt, bevor z. B. 99,9% des Jodats reagiert haben, während diese Ruhezeit vollkommen genügt, wenn man die Citronensäuremethode oder die Phosphorsäuremethode benutzt, auch wenn die Reaktion durch teilweise Neutralisierung der Phosphorsäure vor der Titration auf den p_H-Wert von etwa 2,2 eingestellt wird.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **122**, 49 (1926). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **136**, 186 (1928).

5. Die Bedeutung der Hypochloritmenge.

Durch eine passende Änderung des p_H-Wertes war man in der Lage, die Wirkung eines etwaigen Gehalts an Chlorat in der Hypochloritlösung herabzusetzen. Da bei der Analyse ein sehr großer Überschuß an Natriumhypochlorit angewendet wird, war es naheliegend zu versuchen, ob bei einer Verringerung der Menge der Hypochloritlösung das gleiche Ergebnis zu erreichen ist.

Einige Versuche, die mit Lösungen von Kaliumjodid ausgeführt wurden, zeigten, daß viel kleinere Mengen Natriumhypochloritreagens als 50 *ccm* erforderlich sind, um die Menge Jodid, die bei einer Jodbestimmung in der Schilddrüse vorkommen kann, zu oxydieren.

Dagegen erhält man ein ganz anderes Resultat, wenn man Jodbestimmungen in Drüsenpräparaten unter Verwendung verschiedener Mengen Hypochlorit vornimmt, so wie dies aus der Tabelle V hervorgeht, wo die Citronensäuremethode mit der Phosphorsäure-Natriumhydroxydmethode verglichen wurde unter Anwendung von nur 10 *ccm* Natriumhypochloritreagens.

Tabelle V.

Analyse von getrockneten Schilddrüsenpräparaten unter Verwendung verschiedener Mengen Natriumhypochlorit-Reagens.

Präparat	% Jod	
	Citronensäuremethode 50 *ccm* Natriumhypochlorit-Reagens	Phosphorsäure-Natronlauge-Methode 10 *ccm* Natriumhypochlorit-Reagens
A	0,2665 — 0,2664	0,2647 — 0,2655
B	0,2431 — 0,2440	0,2324 — 0,2204
C	0,1592 — 0,1603	0,1541 — 0,1514
D	0,1611 — 0,1603	0,1458 — 0,1477
E	0,1143 — 0,1144	0,1018 — 0,1005
F	0,2106 — 0,2115	0,1444 — 0,1536
G	0,2897 — 0,2902	0,2872 — 0,2732

Nur in einzelnen Fällen erzielt man (siehe Tabelle V) das gleiche Ergebnis mit 10 und 50 *ccm* Hypochloritlösung; meistens sind jedoch die Resultate mit 10 *ccm* nicht reproduzierbar und viel niedriger als diejenigen mit 50 *ccm*, die in allen Fällen gut reproduzierbar waren. Daß bei der Bestimmung von Jod in der Drüse größere Chlormengen erforderlich sind, als lediglich zur Oxydation der hierin enthaltenen Jodmenge benötigt werden, ist leicht verständlich; es ist jedoch überraschend, daß sich die verschiedenen Drüsenpräparate bei Anwendung kleiner Hypo-

chloritmengen in so hohem Grade verschieden verhalten. Die Menge von Natriumhypochloritreagens darf deshalb nicht verringert werden.

6. Zusammenfassung und Analysenmethoden.

Die Untersuchungen der Methode Hunter zur Bestimmung von Jod in der Schilddrüse und der Modifikation Norman-Jensen dieser Methode, die oben besprochen worden ist, hat folgendes gezeigt:

1. Die Methode Hunter kann zu hohe Resultate geben wegen eines Gehalts des angewendeten Chlorkalks an Chlorat. Der Einfluß des Chlorats ist durch die Bestimmung des Blindwerts nicht voll zu berücksichtigen.

2. Die Wirkung des Chlorats kann durch einen vor der Titration erfolgenden Zusatz einer so großen Menge Lauge, daß der p_H-Wert ungefähr 2,2 wird, bedeutend herabgesetzt werden.

3. Dagegen ist eine Herabsetzung der Hypochloritmenge nicht ratsam, da viele Drüsenpräparate dann zu niedrige und nicht reproduzierbare Resultate ergeben.

4. Auch nach der in Punkt 2 erwähnten Änderung der Methode Hunter gibt diese einen — wenn auch ganz kleinen — Blindwert. Der Blindwert wird nur vollkommen vermieden, wenn man wie bei der Methode Norman-Jensen keine Phosphorsäure anwendet.

5. Diese Methode kann Verluste von Jodat ergeben, wenn die Schwefelsäuremenge zu groß ist.

6. Die Reaktion bei der Titration nach der Methode Norman-Jensen ist zu wenig sauer. Wenn die Essigsäure durch Citronensäure ersetzt wird, wird der p_H-Wert auf etwa 2,2 herabgesetzt. Die Reaktion zwischen Jodat und Jodid verläuft dann mit genügend großer, die Reaktion zwischen Chlorat und Jodid aber trotzdem mit genügend kleiner Geschwindigkeit.

Im ersten Abschnitt wurde gezeigt, daß die beiden untersuchten Methoden keine gleichen Resultate ergeben. Es ist klar, daß dies auf Fehler beider Methoden zurückgeführt werden kann. Werden die Methoden entsprechend den oben angegebenen Feststellungen geändert, so kann man erwarten, daß die geänderten Methoden übereinstimmende Resultate ergeben. Die Bestimmung von Jod in der Schilddrüse wird nach den korrigierten Methoden folgendermaßen ausgeführt:

Abgeänderte Methode Hunter: 1,000 *g* getrockneter, entfetteter Schilddrüse wird in einem Nickeltiegel von ungefähr 50 *ccm* sorgfältig mit 15,0 *g* Nitrataufschlußmischung (23,5 *g* Kaliumnitrat + 33,0 *g* wasserfreies Natriumcarbonat + 43,5 *g* Kaliumcarbonat) gemischt, wonach die Mischung mit weiteren 5,0 *g* Nitrataufschlußmischung abgedeckt wird.

Der Tiegel wird mit einem Deckel zugedeckt und 20 Min. mit einem Bunsenbrenner erhitzt, so daß die Masse nach Verlauf von 10 Min. schwach zu glühen beginnt und nach Abschluß des Erhitzens zu schmelzen angefangen hat. Nach dem Abkühlen bringt man den Tiegel in ein Becherglas, löst den Inhalt in 150 *ccm* kochendem Wasser und filtriert die Lösung in einen Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt. Becherglas, Tiegel und Filter werden dreimal ausgewaschen, und zwar jedesmal mit 15 *ccm* kochendem Wasser. Nach dem Abkühlen setzt man ein wenig Talkum (ungefähr 0,02 *g*), 50 *ccm* frisch hergestelltes Natriumhypochloritreagens und in vorsichtiger Weise 60 *ccm* einer abgekühlten Mischung von 1 Volumen Phosphorsäure und 1 Volumen Wasser zu. Die Flüssigkeit wird gekocht, bis ihr Volumen nur noch 175—200 *ccm* beträgt; nach dem Abkühlen werden 10 *ccm* konz. Natriumhydroxydlösung zugefügt, dann kühlt man wieder ab und setzt 2 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu. Nach ½ Min. wird das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung bis zum Farbumschlag der Stärke titriert. 1 *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung $\sim$ 0,0004231 *g* Jod.

Abgeänderte Methode Norman-Jensen. Der Aufschluß und das Lösen werden wie oben beschrieben vorgenommen. Nach Zusatz von Talkum und Natriumhypochloritlösung werden in vorsichtiger Weise 35 *ccm* einer abgekühlten Mischung von 1 Raumteil Schwefelsäure und 3 Raumteilen Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit wird gekocht, bis ihr Volumen noch 175—200 *ccm* beträgt. Nach dem Abkühlen und Zufügen von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird vorsichtig mit 2 n-Natronlauge neutralisiert; hierfür sind ungefähr 10—15 *ccm* erforderlich. Dann wird eine Lösung von 10 *g* Citronensäure in 15 *ccm* Wasser und 2 *ccm* Kaliumjodidlösung zugesetzt, worauf die Titration wie oben angegeben ausgeführt wird.

Bei der letztgenannten Methode ist die Bestimmung des Blindwerts überflüssig, dagegen ergibt die erste Methode einen kleinen Blindwert von etwa 0,02—0,04 *ccm*, der durch eine Parallelanalyse unter Weglassen der Schilddrüse bestimmt wird.

Bei der Bestimmung von Jod in den acht verschiedenen Präparaten von getrockneter Schilddrüse, deren Resultate in der Tabelle VI wiedergegeben sind, hat man, wie erwartet, mit diesen zwei Methoden gut übereinstimmende Resultate erzielt. Man kann deshalb feststellen, daß es gelungen ist, die bei diesen Methoden vorliegenden Fehler auszuschalten. Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß dieses möglicherweise auch erreicht werden kann, wenn man den Chlorkalk durch ein anderes geeignetes Oxydationsmittel ersetzt. Eine systematische Untersuchung über die möglichen Oxydationsmittel ist jedoch noch nicht ausgeführt worden.

Tabelle VI.
Analyse von getrockneten Schilddrüsen mit den abgeänderten Methoden.

Präparat	% Jod	
	Citronensäuremethode	Phosphorsäure-Natronlauge-Methode
C	0,1608 — 0,1605	0,1591 — 0,1602
D	0,1616 — 0,1622	0,1609 — 0,1603
E	0,1155 — 0,1147	0,1159 — 0,1155
F	0,2022 — 0,2031	0,2031 — 0,2041
G	0,2851 — 0,2871	0,2850 — 0,2872
H	0,2714 — 0,2723	0,2714 — 0,2717
I	0,2578 — 0,2570	0,2562 — 0,2576
K	0,2094 — 0,2096	0,2100 — 0,2096

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Apotheker B. Norman-Jensen für die wertvollen Aufschlüsse und Ratschläge während der Ausführung der Arbeit danken.

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VII.

Die obere Grenze der Menge des innerlich adsorbierten Salzes.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 5. Dezember 1939.]

Nach meiner Theorie des Baues der Realkrystallsysteme[1]) bestehen die innerlich adsorbierten Schichten in dem Fall Salzkrystalloberfläche-Wassermutterlauge aus zwei (wenn auch nur bedingt) voneinander abgegrenzten Teilen, nämlich einem Teil mit Richtung zur Mutterlauge — das ist die bis jetzt allgemein angenommene Adsorptionsschicht Krystall-Mutterlauge — und der Krystalloberfläche (von einigen Gitterebenen) mit keinem typischen Krystallbau und keiner genauen stöchiometrischen Zusammensetzung (diese Oberfläche kann nur durch entsprechende Verunreinigungen stabilisiert werden). Die letzte Krystalloberfläche stellt auch eine Adsorptionsschicht, ein Gebiet der Veränderung der Konzentration um die Grenzen Krystall-Mutterlauge herum dar, und zwar mit der Richtung zu dem Inneren der Elementarkryställchen. Die innerlich adsorbierten Schichten im weiteren Sinne des Wortes vermindern also ihre Konzentration nach außen — zur Mutterlauge — und nach dem Inneren — zu den Krystallbereichen der Elementarkryställchen.

[1]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (1939).

Das über die innerlich adsorbierten Schichten Gesagte bezieht sich auch auf die äußeren Adsorptionsschichten und im entsprechenden Sinne auf die festen Bindungen.

Bei den bisherigen Untersuchungen über die Stufe der Verunreinigung durch die innere Adsorption wurden die langsam oder schnell gebildeten Niederschläge gut mit Wasser ausgewaschen; dann wurden ihr Wassergehalt und der Gehalt an innerlich adsorbierten fremden Salzen bestimmt. Dabei sind aber die oberen Grenzen der möglichen Verunreinigungen der Niederschläge aus folgenden Ursachen nicht erreicht.

Beim Auswaschen durch das in die breiteren Capillaren eindringende Wasser wird ein größerer Teil der innerlich eingeschlossenen Verunreinigungen entfernt. Außerdem findet bei der Veränderung der Umgebung, z. B. dem Umsetzen der Mutterlauge mit dem reinen oder fast reinen Wasser, eine Rekrystallisation der ursprünglichen Verwachsungskonglomerate statt, die begleitet ist von einem Übergehen der inneren Oberfläche in die äußere; dieser Umstand vergrößert die Möglichkeit des Auswaschens.

Es bleiben daher bei dem bisherigen Verfahren des Bestimmens der Verunreinigungen eines Niederschlags nur die besonders stark adsorbierten Mengen von fremden Salzen in diesem zurück, die unter den Bedingungen des Arbeitens nicht ausgewaschen werden konnten.

Es war daher von besonderem Interesse, die obere Grenze der Verunreinigung eines Salzniederschlags auf Grund der inneren Adsorption zu bestimmen. Und es wurde die Verunreinigung des Bariumsulfatniederschlags unter der Annahme, daß sie nur durch Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, EisenIII-sulfat und Caesiumsulfat hervorgerufen wird, verfolgt. Der chemische Bautypus, der Gittertypus und die Ionenabstände im Gitter aller dieser Salze und des Bariumsulfats entsprechen nicht den Grimmschen Bedingungen für die Bildung neuartiger Mischkrystalle.

Zu einer Schwefelsäurelösung von 3 Gewichtsprozent wurden bestimmte Mengen von Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, EisenIII-chlorid ($FeCl_3 . 6\,H_2O$) zugefügt, ferner wurden Lösungen mit verschiedenen Gehalten an Caesiumsulfat vorbereitet. Das Niederschlagen erfolgte in allen Fällen durch eine Bariumchloridlösung (von 2 Gewichtsprozent), von der in dünnem Strahl unter ununterbrochenem Umrühren so viel zugesetzt wurde, daß nur die Hälfte der vorhandenen Sulfat-Ionen niedergeschlagen wurde. Die Bariumchloridlösung enthielt dabei dieselben Mengen an Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und EisenIII-chlorid ($FeCl_3 . 6\,H_2O$). Die Caesiumsulfat enthaltenden Lösungen wurden durch eine Lösung von reinem Bariumchlorid (2 Gewichtsprozent) gefällt. Der Niederschlag wurde entweder gleich oder nach 2 Tage langem Stehenlassen zusammen mit der Mutterlauge auf Papier- oder Membranfilter abfiltriert und ohne Auswaschen auf porösen Tonplatten möglichst

gut an vielen und immer neuen Stellen getrocknet. Es wurden also die von mir dargestellten Niederschläge genau so getrocknet wie H. G. Grimm[1]) seine neuartigen Mischkrystalle von Bariumsulfat-Kaliumpermanganat getrocknet hat.

Alle Niederschläge enthalten bivariant gebundenes Wasser. Nur bei den mit Caesiumsulfat verunreinigten Bariumsulfatniederschlägen wurde das bei verschiedener Temperatur zurückgebliebene Wasser bestimmt.

Bei der Bestimmung des Sulfat-Ions in dem Filtrat nach dem Schmelzen mit Natriumcarbonat wurde die Lösung stark verdünnt entsprechend dem Verfahren von Z. Karaoglanov. Bei Caesium-Ionen enthaltenden Lösungen erreichte die Verdünnung 2 *l*.

Aus den in Tabelle I und Abb. 28 (S. 414) dargestellten Ergebnissen ersieht man, daß die größte Verunreinigung unter meinen Arbeitsbedingungen 37 Mol.-% erreichte und daß beim Stehenlassen der Niederschläge zusammen mit der Mutterlauge eine starke Verminderung der innerlich eingeschlossenen Fremdsalze erfolgte. Von 37 Mol.-% fällt die Verunreinigung des Bariumsulfats durch Kaliumsulfat dabei bis auf 10 Mol.-%.

Tabelle I.

100 *g* Lösung enthalten *g*	Abfiltriert nach 2 Tagen. Der Niederschlag enthält Mol-%	Abfiltriert gleich nach dem Fällen. Der Niederschlag enthält Mol-%
9 $FeCl_3 . 6 H_2O$	7,3 $Fe_2(SO_4)_3$	—
18 „	11,0 „	—
27 „	13,4 „	15,1 $Fe_2(SO_4)_3$
36 „	11,5 „	—
45 „	21 „	—
5 KCl	6,5 K_2SO_4	—
10 „	12,8 „	—
15 „	12,5 „	30,2 K_2SO_4
20 „	9,2 „	26,8 „
25 „	13,0 „	32,6 „
6 NH_4Cl	0,9 $(NH_4)_2SO_4$	—
12 „	5,0 „	—
18 „	3,3 „	—
24 „	3,9 „	—
30 „	3,3 „	—

Universitäts Gutenberg-Universität Zoologisches Institut MAINZ

[1]) H. G. Grimm, Cl. Peters und H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **236**, 57 (1938).

Ich muß unterstreichen, daß bei diesem meinem Arbeitsverfahren die auf der Oberfläche der Teilchen zurückgebliebene Menge von Mutterlauge bei der konzentriertesten Lösung, mit der ich gearbeitet habe, nur einen Fehler von höchstens 0,5% verursacht haben kann.

Da der Prozeß des Alterns im Augenblick des Ausfällens am schnellsten verläuft, so müssen die Verunreinigungen des Bariumsulfatniederschlags z. B. durch Kaliumsulfat während des Niederschlagens noch größer als 37% sein.

Diese Ergebnisse bestätigen übrigens meine Behauptungen, daß die Verunreinigung eines Niederschlags nicht nur infolge der Bildung von Mischkrystallen (H. G. Grimm), sondern auch infolge der inneren Adsorption bis zu einigen Zehnern Mol.-% erreichen kann, daß beim Alterungsprozeß eine starke Verminderung der Verunreinigung stattfinden kann und endlich, daß beim Auswaschen nicht nur die äußerlich festgehaltenen, sondern hauptsächlich Teile der innerlich adsorbierten Verunreinigungen beseitigt werden.

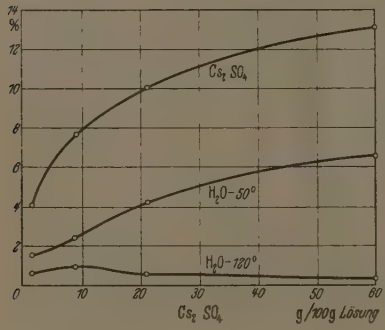


Abb. 28.

Diese starke Verminderung der Verunreinigung beim Altern der Niederschläge steht einerseits im Zusammenhang mit der Vergrößerung der Dimensionen der Elementarkryställchen der Verwachsungskonglomerate, anderseits mit der besseren Orientierung der Elementarkryställchen zueinander und vielleicht mehr oder weniger mit der Korrektur der Krystallgitterfehler in den letzteren.

Bei einem schnellen Ausfallen könnten dank der besonders großen Dicke der Adsorptionsschichten auf den einzelnen Elementarkryställchen an manchen Stellen Teile der letzteren Schichten in Form von Vakuolen „eingemauert" sein. Infolge des Umstandes, daß die Einwirkung der Kräfte in einem Realkrystallsystem infolge der Übertragung bis zu Makrodimensionen erreichen kann[1]), erfolgt eine Korrektur der Krystallgitterfehler in dem Sinne einer Bewegung der in Frage kommenden Vakuolen nach der Oberfläche der Elementarkryställchen.

Das Schmelzdiagramm des Systems Bariumsulfat-Kaliumsulfat zeigt, daß zwischen beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur keine typischen Mischkrystalle entstehen können[2]).

[1]) D. Balarew, Atti X. Congresso internaz. Chem. Roma II, 163 (1939). — [2]) W. Grahmann, Ztschrft. f. angew. Chem. 81, 289 (1913).

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell gezeigt, daß die Verunreinigung von Bariumsulfatniederschlägen durch innere Adsorption bis mehr als 37 Mol.-% erreichen kann; der große Gehalt eines Niederschlags an fremden Salzen ist daher kein Anzeichen dafür, daß die beiden Komponenten miteinander Mischkrystalle bilden.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

O. Fuchs. H. Barber. Edith Kroupa.

Eisen[1]). *Nachweis.* Einige Reaktionen auf Eisen und auf komplexe Ionen, die Eisen als Zentralatom enthalten, beschreibt O. Baudisch[2]).

Das Phthalinreagens ist spezifisch für EisenIII-Komplex-Ionen. Autoxydierte EisenII-aquo- sowie EisenIII-salze werden von Benzidin- und Guajaklösungen reduziert. Weiterhin reagieren nur autoxydierte EisenII-aquo-Ionen im p_H-Bereich 3,8 bis 8,0 mit 5-Amino-uracil und dessen Abkömmlingen, so daß wiederum auch jene Ionen ein empfindliches Reagens auf 5-Amino-uracil darstellen. Aus Gärungsisobutylalkohol kann eine stickstoffhaltige Substanz isoliert werden, die nur auf frisch hergestellte EisenII-aquo-salzlösung einwirkt. Als neuere Reaktion auf EisenII-aquo-Ionen wird Rubeanwasserstoffsäure hervorgehoben. EisenII-aquo-Ionen werden ferner nur im sauren Gebiet unmittelbar durch 0,01 n-Wasserstoffperoxydlösung oxydiert. Der Verfasser nimmt daher an, daß Wasserstoffperoxyd sehr geringer Konzentration in den Eisenkomplex eingelagert wird. Der Nachweis von EisenIII-Ionen neben EisenIII-komplex-Ionen gelingt recht gut mit Thioglykolsäure, während mit Nitrosophenol sich EisenII-Ionen gut auffinden lassen.

Gewichtsanalyse. Über die Trennung der EisenIII- und Aluminium-Ionen von denen der Erdalkalien mit Ammoniak berichtet M. Ferrich[3]). Zu einer auf 80—90° C erhitzten, 6,7%igen Ammoniumnitratlösung, die einige Kubikzentimeter frisch destilliertes Ammoniumhydroxyd enthält, läßt man die schwach saure Untersuchungsflüssigkeit zufließen. Nach 20 Min. filtriert man bei etwa 60° C den aus EisenIII-und Aluminiumhydroxyd bestehenden Niederschlag unter Dekantieren ab und wäscht ihn heiß mit 0,2—0,3%iger Ammoniumnitratlösung aus. Im Filtrat befinden sich die Erdalkalien.

---

[1]) In diesem Bericht werden neben neueren Arbeiten auch solche älteren Datums behandelt, so daß sich ein Überblick über die Forschungsergebnisse der letzten 6—8 Jahre ergibt. — [2]) Biochem. Ztschrft. **232**, 35 (1931). — [3]) Bull. Soc. chim. Yougoslavie **6**, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2850 (1935).

Bei Abwesenheit von Aluminium verglüht man den eisenhaltigen Niederschlag über einem Bunsenbrenner wie üblich zum Oxyd. Jedoch ist das Gemisch aus Eisen- und Aluminiumoxyden mindestens 20 Min. lang bei 1200° C zu glühen, wenn man konstantes Gewicht erreichen will.

Über die quantitative Trennung des Eisens von den Elementen Be, Al, Sc, In, Ti, Zr (Hf), Th, Bi und Cr berichtet E. Wainer[1]). In Anlehnung an die Methode von W. Crookes[2]) wird die wäßrige Lösung der Sulfate zur Reduktion des Eisens und vorhandenen Chromats mit schwefliger Säure aufgekocht. Nach Verjagung des Schwefeldioxyds neutralisiert man die Flüssigkeit mit 50%iger Natronlauge und löst das hierbei ausfallende EisenII-hydroxyd durch rasche Zugabe gepulverten Kaliumcyanids auf; der Überschuß an letzterem kann etwa 25—50% der erforderlichen Menge betragen. Man läßt die gesamte Flüssigkeit, die das Eisen jetzt als EisenII-cyanid-Ion $[Fe(CN)_6]''''$ enthält, völlig erkalten, fügt 8—10 *g* Ammoniumsulfat hinzu und füllt sie zu etwa 500 *ccm* auf. Nach Zugabe von Phenolphthalein säuert man die Lösung mit Schwefelsäure (1:2) schwach an und neutralisiert sie mit Ammoniak bis zum p_H-Wert 8. Läßt man diese Flüssigkeit einige Minuten aufkochen, so werden die Hydroxyde sämtlicher oben erwähnter Metalle mit Ausnahme des Eisens niedergeschlagen, während letzteres als Ammonium-EisenII-cyanid in Lösung bleibt. Den Niederschlag der Hydroxyde saugt man schwach ab und wäscht ihn mit neutraler oder alkalischer, 2% Ammoniumnitrat enthaltender Lösung aus.

Um eine wirklich quantitative Trennung vom Eisen zu erhalten, löst man die erwähnten Hydroxyde in Schwefelsäure auf und scheidet sie wieder in der beschriebenen Weise ab.

Maßanalyse. Die Reduktion von EisenIII-salzlösungen mit metallischem Quecksilber führen F. H. Campbell und R. H. Hook[3]) in der Weise durch, daß sie 25 *ccm* der zu untersuchenden Lösung nach Zugabe von 10 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Quecksilber schütteln. Um das entstehende EisenII-Ion gegen Luftsauerstoff zu schützen, wird die Reduktion in Kohlendioxydatmosphäre durchgeführt. Nach ¼ Stde. filtriert man die wäßrige Phase ab und titriert in einem aliquoten Teil das Eisen mit Kaliumdichromat- oder Kaliumpermanganatlösung.

Zur Schnellbestimmung des Eisens durch Titration mit Permanganatlösung wendet A. M. Malkow[4]) frisch gefälltes KupferI-oxyd zur Reduktion von EisenIII-Ionen an. Nach Zugabe von konz. Schwefelsäure und KupferI-oxyd zur Untersuchungsflüssigkeit kann man diese sogleich durch ein Asbestfilter filtrieren und mit Kaliumpermanganatlösung (0,574 *g* $KMnO_4/l$) titrieren. Störende Schwermetall-Ionen sind wie üblich vor der Titration zu entfernen.

Über die Anwendung von Kalium-ZinnII-chlorid-dihydrat ($K_2SnCl_4 . 2 H_2O$) zur Reduktion des 3wertigen Eisens

[1]) Journ. chem. Education **11**, 526 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 600 (1935). — [2]) Select Methods in chemical Analysis (1871). — [3]) Soc. chem. Ind. Victoria **31**, 544 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2209 (1932). — [4]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 70 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 280 (1931).

berichtet E. Voyatzakis[1]). Dieses Salz ist beständig und leicht darstellbar, was für die von F. Penny und W. Wallace[2]) zuerst angegebene und von R. Fresenius[3]) modifizierte Eisentitration sehr vorteilhaft ist. Zur Darstellung des Kalium-ZinnII-chlorids löst man 14,9 *g* krystallisiertes ZinnII-chlorid in möglichst wenig Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von Salzsäure, und fügt der Lösung 15,5 *g* Kaliumchlorid zu. Bei langsamer Abkühlung krystallisiert das Doppelsalz aus.

Zur Eisenbestimmung mit Dichromat schlägt H. W. Jones[4]) vor, die Probelösung mit „Analysenblei" zu reduzieren und nach einer Einwirkungsdauer von 5 Min. zu filtrieren. Die noch heiße Flüssigkeit wird durch 2 Tropfen ZinnII-chloridlösung völlig reduziert und der Überschuß der letzteren durch QuecksilberII-chlorid oxydiert. Jetzt erst führt man die übliche Titration unter Tüpfeln auf rotes Blutlaugensalz aus.

Über das Diphenylcarbazid als inneren Indikator zur Eisentitration mit Dichromat berichtet H. E. Crossley[5]). Die schwach salzsaure EisenII-lösung wird nach Zugabe einer salzsauren Diphenylcarbazidlösung und Mangansulfat-Schwefelsäure-Phosphorsäure mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung titriert. Die ManganII-Ionen verzögern die Oxydation des Indikators bis kurz vor Erreichung des Endpunktes. Ist die Menge der EisenII-Ionen sehr gering, so empfiehlt es sich, zur Verschärfung des Endpunktes EisenIII-chlorid zuzugeben.

Da Diphenylcarbazid selbst einen geringen Anteil der Dichromatlösung verbraucht, so ist stets eine Indikatorkorrektur anzubringen; diese hängt sehr vom Reinheitsgrad des Indikators ab. Gegen Ende der Titration nimmt das oxydierte Diphenylcarbazid eine violette Färbung an, die jedoch bald zu einem lavendelfarbigen Farbton abblaßt. Nach Zugabe weiterer 30 *ccm* Salzsäure titriert man sehr langsam, bis die Eigenfärbung des EisenIII- bzw. ChromIII-chlorids endgültig auftritt.

Über das Bi-ortho-anisidin als Indikator zur Titration von EisenII-Ionen mit Kaliumdichromat berichtet Mary Elvira Weeks[6]). Nach einer Erörterung bisheriger Methoden schlägt die Verfasserin eine 1%ige Lösung von Bi-ortho-anisidin in Eisessig als geeigneten Indikator vor, der durch Oxydation mit Dichromatlösung eine blutrote Farbe annimmt.

Je nach dem Eisengehalt der Probesubstanz löst man eine genaue Einwage in 30 *ccm* 7 n-Salzsäure und reduziert die noch heiße Lösung vorsichtig mit ZinnII-chlorid. Nach Verdünnen mit 400 *ccm* Eiswasser und nach Zugabe einer Mischung von 6 *ccm* konz. Schwefelsäure und 6 *ccm* konz. Phosphorsäure versetzt man die gesamte Flüssigkeit mit genau 10 Tropfen Indikatorlösung sowie mit 30 *ccm* gesättigter Quecksilberchloridlösung. Man titriert sofort mit 0,1 n-Dichromatlösung, bis

[1]) Praktika **9**, 108 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3317 (1935). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **58**, 498 (1853). — [3]) Diese Ztschrft. **1**, 26 (1862). — [4]) Chemist-Analyst **18**, Nr. 6, 11 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 3082 (1930). — [5]) Analyst **61**, 164 (1936). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 127 (1932).

die Farbe der Flüssigkeit über Bräunlichgrün nach Braunrot umschlägt. Von diesem Punkt ab gibt man die Maßflüssigkeit sehr langsam zu, da die das Ende der Titration anzeigende, blutrote Färbung erst nach einigen Minuten erscheint. Falls man übertitriert hat, kann man mit einem geringen Überschuß eingestellter EisenII-ammoniumsulfatlösung die gefärbte Verbindung reduzieren und die Titration mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung wiederholen.

Über die Titration des Eisens mit basischem Quecksilberbromat ($HgOHBrO_3$) berichten G. F. Smith und H. H. Bliss[1]). 25—50 *ccm* Eisensalzlösung, die 10 *ccm* konz. Salzsäure enthalten, reduziert man in bekannter Weise bei Siedehitze mit ZinnII-chlorid und oxydiert dessen Überschuß nach dem Verdünnen und Abkühlen mit 10 *ccm* 10%iger Quecksilberchloridlösung. Nach Auffüllen im Meßkolben versetzt man 10 *ccm* der ferrosalzhaltigen Flüssigkeit zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs mit einigen Tropfen einer Auflösung von 4 *g* Kupfervitriol und 100 *g* Ammoniumarsenat in 500 *ccm* 85%iger Phosphorsäure. Anschließend verdünnt man die zu titrierende Lösung auf 100 *ccm* und setzt vor der Messung mit Quecksilberoxybromatlösung, deren Darstellung eingehend beschrieben wird, einige Tropfen eines Farbstoffindikators zu, der durch überschüssige Bromat-Ionen sofort zerstört wird. Es eignen sich hierzu Fuchsin, Chrysoidin R, Bordeaux(-Rot) und Naphthol-Blauschwarz (Naphthol Blue-Black).

Einzelheiten, wie etwa die Titration in Gegenwart organischer Substanzen, werden in der Originalarbeit sehr ausführlich besprochen.

Die Molybdomanganimetrie des Eisens wird von P. Fleury und J. Marque[2]) näher untersucht. Sie ist von G. Fontés und L. Thivolle[3]) vorgeschlagen worden und beruht auf der Titration 2wertigen Eisens mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Phosphormolybdänsäure als Indikator. Letzterer ist in reduzierter Form blau gefärbt und wird nach Reoxydation farblos.

Zur quantitativen Erfassung des Eisens wird die saure Untersuchungsflüssigkeit nach Zugabe von Phosphormolybdänsäure am besten durch metallisches Zink reduziert. Nach dessen Auflösung wird die völlige Reduktion an der Blaufärbung der Lösung erkannt. Fleury und Marque nehmen an, daß bei der nachfolgenden Titration mit Kaliumpermanganat zuerst die EisenII-Ionen und danach die blaue Molybdänverbindung erfaßt werden. Da nach ihrer Ansicht auch EisenIII-Ionen in umkehrbarer Reaktion die Molybdänverbindung oxydieren, mißlingt die Bestimmung sehr kleiner Mengen an EisenII-Ionen neben größeren an EisenIII-Ionen. Weiterhin ist ein sehr großer Überschuß an Sulfaten hinderlich, da er die Intensität der blau gefärbten, reduzierten Phosphormolybdänsäure herabsetzt.

Über die Bestimmung 3wertigen Eisens und der Basizität in EisenIII-salzlösungen berichten A. S. Seidess und W. N.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 4291 (1931). — [2]) Journ. Pharm. Chim. (8) **9**, 479 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 771 (1929). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **64**, 404 (1924).

Ssweschnikowa[1]). Die Titration des Eisens geschieht am besten nach Reinhardt-Zimmermann[2]) oder nach Cl. Winkler[3]) unter vorheriger Reduktion mit Hilfe einer Platinelektrode. In Gegenwart von Chrom wird dies zuerst durch Brom in alkalischer Lösung zu Chromat oxydiert, während Eisen als Hydroxyd ausgefällt und abfiltriert wird. Nach Auflösung des Niederschlages in Schwefelsäure titriert man das Eisen in der obigen Weise. Sind organische Stoffe zugegen, so wird man die Probesubstanz unter Luftzutritt verglühen und die Eisenoxyde durch Schmelzen mit Pyrosulfat herauslösen.

Zur Errechnung der Basizität nach K. Schorlemmer[4]) titriert man die Eisenlösungen mit Baritwasser in Gegenwart von Bromthymolblau, und zwar zunächst bei Zimmertemperatur und später in der Hitze.

Die Bestimmung des EisenII-oxyds in Braunsteinen wird von A. T. Tscherny[5]) mit Hilfe zweier Einwagen durchgeführt. Eine von diesen wird in einer Platinschale unter Kohlensäure mit eingestellter EisenII-sulfatlösung behandelt und nach Zugabe von 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10—15 *ccm* Flußsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird der Überschuß an EisenII-Ionen mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Differenz wird in Prozenten EisenII-oxyd angegeben.

Aus der zweiten Substanzprobe bestimmt man den aktiven Sauerstoff nach E. Rupp[6]) und stellt das Ergebnis auch in Prozenten EisenII-oxyd dar. Aus beiden Daten ergibt sich leicht der wahre EisenII-oxydgehalt des Braunsteins.

Die Bestimmung 2wertigen Eisens in Gegenwart 3wertigen Titans führen W. M. Thornton jun., R. Roseman und S. I. Katzoff[7]) in der Weise aus, daß sie letzteres in schwefelsaurer Lösung mit Luftsauerstoff oxydieren. Hierbei wird das EisenII-Ion nicht meßbar erfaßt, selbst bei 30minutigem Durchleiten der Luft; das Eisen wird anschließend mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Auf Grund dieses Verfahrens bestimmen W. M. Thornton jun. und R. Roseman[8]) Eisen beliebiger Wertigkeit neben TitanIII- oder TitanIV-Ionen in schwefelsaurer Lösung. Die zu untersuchende Flüssigkeit läßt man durch einen Jonesreduktor fließen, so daß sie nur noch EisenII- und TitanIII-Ionen enthält; die ersteren werden nach Oxydation des Titans durch Luftsauerstoff wie oben titriert. Wie die Verfasser hinzufügen, stören ManganII-Ionen die Bestimmung des Eisens nicht. Jedoch sollen größere Mengen an ChromII-Ionen nur sehr langsam durch Luftsauerstoff vollständig oxydiert werden.

Über die Bestimmung metallischen Eisens neben Eisenverbindungen in Erzen berichtet W. Ackermann[9]). Auf Grund

[1]) Leder-Ind. (russ.) 1932, Nr. 4, S. 45; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3017 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **36**, 794 (1897). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **4**, 423 (1865). — [4]) Collegium 1920, S. 536. — [5]) Ukrain. chem. Journ. **11**, 15 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 658 (1936). — [6]) E. Rupp und J. Mielck, vgl. diese Ztschrft. **52**, 77 (1913). — [7]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2131 (1932). — [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 619 (1935). — [9]) Chem. Ztg. **55**, 30 (1931).

ausgiebiger Untersuchungen kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß nur das Quecksilberchloridverfahren von Wilner[1]) sowie von E. Merck[2]) eine einigermaßen genaue Bestimmung des Eisenmetalls neben den Oxyden und oxydischen Erzen zuläßt. Die Methode beruht darauf, daß metallisches Eisen durch Quecksilberchlorid zu EisenII-chlorid oxydiert wird, das nach Zugabe von Mangansulfat-Schwefelsäure-Phosphorsäure mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert wird.

Andere eisenhaltige Erze und Verbindungen, wie etwa Brauneisen- und Rasenerze, Minetten, Zementit, Ferrophosphor und Schwefeleisen, ergeben unsichere Werte.

Nähere Einzelheiten ersieht man aus der Originalarbeit.

Zu der Feststellung von W. Ackermann[3]), daß metallisches Eisen in Brauneisensteinen, Minetten und Thomasschlacken nach der Quecksilberchloridmethode nicht bestimmt werden könne, gibt F. Kaufmann[4]) eine Erwiderung. Die quantitative Erfassung des metallischen Eisens in den beiden erstgenannten Erzen ist nur bei Anwendung von 80%iger Essigsäure neben Quecksilberchlorid möglich. Thomasmehle sind 12 bis 15mal mit 2%iger Citronensäure-Lösung kalt auszuwaschen, bevor sie mit Sublimatlösung zur Bestimmung metallischen Eisens behandelt werden.

Kaufmann berichtet noch über eine einfache Methode, metallisches Eisen, Oxydul und Sesquioxyd nebeneinander zu bestimmen. Nach einer kurzen Übersicht einiger von anderen Forschern vorgeschlagenen Verfahren verbessert er die von L. Mathesius[5]) ausgearbeitete Methode. Hiernach löst man 2,5 *g* der getrockneten und sehr fein zerriebenen Probe in einem 600 *ccm*-Becherglas mit 60 *ccm* einer frisch bereiteten bromhaltigen Bromacetatlösung und erhitzt die gesamte Flüssigkeit während 10—15 Min. zum Sieden. Durch diese Behandlung werden nur metallisches Eisen und ein Teil des EisenII-oxyds herausgelöst, während das gesamte EisenIII-oxyd neben Oxydul im Rückstand bleibt. Letzteren filtriert man nach dem Erkalten in einen Gooch tiegel und wäscht mit heißem Wasser eisenfrei aus. Nach 5maligem Aufkochen des Tiegelinhaltes mit Wasser im 250 *ccm*-Meßkolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd löst man ihn in 50 *ccm* konz. Salzsäure und 1 *ccm* Flußsäure und füllt die Lösung nach dem Abkühlen unter Kohlendioxyd zur Marke auf. In einem aliquoten Teil bestimmt man wie üblich das 2wertige Eisen und in einem weiteren das vorhandene Gesamteisen. Als Differenz ergibt sich leicht die in der Ursubstanz vorhandene Menge an EisenIII-oxyd.

In neuen Substanzproben bestimmt man das gesamte Eisen und nach der Quecksilberchloridmethode das vorhandene Eisenmetall, so daß sich als Differenz zwischen dem gesamten Eisen und der Summe des metallischen und des dem EisenIII-oxyd entsprechenden Eisens die im EisenII-oxyd enthaltene Menge Eisen ergibt.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 535 (1905). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 710 (1902). — [3]) a. a. O. — [4]) Chem. Ztg. **57**, 122 (1933). — [5]) Stahl u. Eisen **34**, 866, 868 (1914).

Zur Bestimmung des Eisens in Silicaten und Erzen bemerken A. M. Zanko und A. L. Dawydow[1]), daß nach der Reduktion mit ZinnII-chlorid die EisenII-Ionen gut mit Kaliumdichromat erfaßt werden können, besonders wenn Fluor-Ionen zugegen sind. Als Indikator eignet sich Diphenylamin; sehr genau ist auch das potentiometrische Verfahren nach W. D. Treadwell[2]).

Den Überschuß an ZinnII-chlorid oxydiert man wie üblich mit einer sehr großen Menge an QuecksilberII-chlorid.

Über die Anwendung des Diphenylamins als inneren Indikator zur Titration 2wertigen Eisens in Silicaten mit Dichromatlösung berichtet C. J. Schollenberger[3]). Besonders eignet sich das Diphenylamin zur Titration in Gegenwart von Flußsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure. Anschließend kann man in der gleichen Flüssigkeit nach Zugabe von Borsäure, die die Flußsäure zu Borfluorwasserstoffsäure (HBF_4) bindet, das gesamte Eisen mit TitanIII-chlorid in Gegenwart von Ammoniumrhodanid als Indikator zurücktitrieren. Auf Grund potentiometrischer Titrationen ergibt sich, daß Flußsäure ebenso wie Phosphorsäure die Umschlagsschärfe des Diphenylamins erhöht.

Die Anwesenheit von Mangan stört die obigen Titrationen nicht; organische Substanzen werden jedoch zum Teil durch Kaliumdichromat oxydiert.

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamteisens in titanhaltigen Kaolinen beschreibt W. F. Pond[4]). Nach Durchfeuchtung von 1—1,5 *g* fein zerriebener Substanz im Platintiegel mit 2 *ccm* Wasser raucht man Titan- und Kieselsäure mit 25 *ccm* konz. Flußsäure und 2 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig ab. (Titan wird jedoch nur in sehr geringem Maße verflüchtigt. O. F.). Nach Aufnehmen des Rückstandes in 15 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure kocht man die gesamte Flüssigkeit auf, spült sie in ein 250 *ccm*-Becherglas über und oxydiert EisenII-Ionen mit 5—6 Tropfen Salpetersäure. Man verdünnt die Lösung auf 150 *ccm* und fällt das 3wertige Eisen bei Siedehitze mit 20%iger Kalilauge aus. Nach üblicher Umfällung mit Ammoniak löst man das Hydroxyd in Säure und titriert das Eisen nach einem der bekannten Verfahren mit Kaliumpermanganatlösung.

Die Bestimmung von Eisen in metallischem Aluminium führt G. Agamennone[5]) in einfacher Weise aus. Nach Auflösung des Metalls in Salzsäure und nach kurzem Aufkochen werden vorhandene EisenII-Ionen durch Wasserstoffperoxyd oxydiert. Dessen Überschuß wird durch abermaliges Aufkochen zerstört, die Lösung abgekühlt und mit Kaliumjodid versetzt. Durch das entstandene dreiwertige Eisen wird das Kaliumjodid zu Jod oxydiert, das mit Thiosulfatlösung titriert werden kann. Zugleich anwesendes Titan beeinträchtigt die Bestimmung nicht.

[1]) Ber. Ukrain. wiss. Forsch-Inst. physik. Chem. **4**, 89 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3451 (1935). — [2]) W. D. Treadwell und L. Weiss, vgl. diese Ztschrft. **75**, 52 (1928). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 88 (1931). — [4]) Chemist-Analyst **22**, Nr. 4, 7 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 578 (1934). — [5]) Giorn. Chim. ind. appl. **12**, 486 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 819 (1931).

Colorimetrie. Die oxydimetrischen, jodometrischen und colorimetrischen Methoden zur Bestimmung des Eisens werden von A. F. Fioletowa und S. Chaikina[1]) einer kritischen Prüfung unterzogen. Als Reduktionsmittel für EisenIII-Ionen haben sich gegenüber dem TitanIII-chlorid die flüssigen Amalgame bewährt. Die damit durchgeführten Bestimmungen nehmen nur kurze Zeit in Anspruch und sind sehr genau.

Einen Beitrag zur Bestimmung kleinster Eisenmengen in Kupferdrehspänen liefert B. Park[2]). Die wichtigste Vorbedingung einer einwandfreien Analyse ist die sorgfältige Reinigung der Metalloberfläche, der häufig größere Mengen Eisen anhaften. Die Untersuchung vollzieht sich in der Weise, daß mindestens 10 *g* der mit Salzsäure gereinigten Kupferspäne in Salpetersäure gelöst werden. Nach Ausfällung des Eisens als Hydroxyd mit Ammoniak in geringem Überschuß wird die gesamte Flüssigkeit aufgekocht und einige Stunden auf einer heißen Platte stehen gelassen. Das EisenIII-hydroxyd wird nach dem Filtrieren und Auswaschen wieder in Salzsäure (1:15) gelöst und nach Zugabe von 5 *ccm* Bromwasser abermals mit Ammoniak ausgefällt. Man wäscht den Niederschlag bis zur Kupferfreiheit, löst ihn in verdünnter Salzsäure auf und colorimetriert das Eisen-Ion nach der bekannten Salicylsäuremethode.

Über eine colorimetrische Bestimmung von Eisen in gebrauchten Maschinenölen berichten A. R. Rescorla, E. M. Fry und F. L. Carnahan[3]). Als Maßstab für die Abnutzung einer Maschine dient besonders der Eisengehalt gebrauchter Schmieröle. Diese werden zur Untersuchung verascht; das entstehende Eisenoxyd wird in Salzsäure gelöst und nach Zugabe von Ammoniumrhodanid colorimetriert. Mit Vorteil bedienen sich die Verfasser eines photoelektrischen Colorimeters, das alle subjektiven Fehler durch Verwendung einer konstanten Lichtquelle und einer Photozelle ausschaltet. Mit Hilfe dieser Apparatur, die im einzelnen näher beschrieben wird, gelingt es, Eisenmengen von 50 γ bis 1,5 *mg* genau zu bestimmen.

Beeinträchtigt wird das obige Verfahren besonders durch Oxal- und Phosphorsäure sowie durch Silber-, Wismut-, Kobalt-Ionen und die Chloride des zweiwertigen Quecksilbers und der Erdalkalien. Von geringerem Einfluß auf die Eisenbestimmung sind Bor-, Essig-, Wein- und Citronensäure.

Elektrometrie. Über die Oxydation von EisenII-Ionen durch Jod in Gegenwart von Phosphat-Ionen, sowie über die Unmöglichkeit des Bestehens eines bestimmten EisenIII-phosphatkomplexes berichten W. D. Bonner und H. Romeyn jun.[4]). Auf Grund ausgedehnter Gleichgewichtsmessungen kommen die Verfasser zu dem Ergebnis, daß in Lösungen, die 0,1 normal an Schwefelsäure sind, vorhandene EisenII-

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 8, 1467 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 343 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 247 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 242 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 85 (1931).

Ionen durch Jod in Anwesenheit von Phosphaten wohl quantitativ, jedoch nur sehr langsam oxydiert werden. Wächst die Acidität der EisenII-Lösungen bis zu einer Normalität von 3 an, so führt die Reaktion zu einem ausgesprochenen Gleichgewicht, wie die gegen eine Kalomelelektrode gemessene elektrometrische Kraft auf Grund des Konzentrationsverhältnisses $\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$ einwandfrei ergibt.

Die Regelmäßigkeit der Kurve der potentiometrischen Titration einer eisenII- und eisenIII-haltigen Lösung mit Phosphorsäure deutet nicht auf bestimmte EisenIII-phosphate. Interessant ist jedoch, daß größere EisenIII-chloridmengen durch geringe Phosphorsäurekonzentrationen entfärbt werden.

Die potentiometrische Titration der EisenII-Ionen mit Kaliumdichromat wird von P. K. Winter und H. V. Moyer[1]) näher besprochen. Bei geeigneter Meßanordnung wird der Endpunkt der Titration unter Zuhilfenahme eines empfindlichen Galvanometers und unter Einhaltung gewisser Konzentrationen scharf erkannt. Besonders charakteristisch ist das plötzliche Zurückgehen der Galvanometerausschläge beim Überschreiten des Endpunktes. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Quotienten $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ in Abhängigkeit von v ein, worin E das jedesmal abgelesene Potential und v die zugehörigen Kubikzentimeter Kaliumdichromatlösung darstellen, so erhält man eine asymmetrische Differentialkurve. Am Endpunkt der Titration bildet sich als Scheitel der Kurve eine scharfe Spitze aus, wodurch die genaue Bestimmung des Eisens gewährleistet wird.

Nähere Einzelheiten ersieht man aus der Originalarbeit.

Über eine elektrometrische Erfassung des EisenII-oxyds in Silicaten und Mineralien, besonders im Magnetit, berichtet B. A. Soule[2]). 0,3—0,4 *g* Erz werden bei 40—50° C mit 10 *ccm* 35%iger Salzsäure und 3 *ccm* 48%iger Flußsäure im Pyrexglaskolben, der mit reinstem Kohlendioxyd angefüllt ist, aufgeschlossen. Unter Verstärken des Gasstromes und nach Verdünnen der erhaltenen Flüssigkeit mit einer Lösung, die in 100 *ccm* 5 *g* Borsäure und 5 *ccm* Schwefelsäure (1:6) enthält, titriert man sogleich die vorhandenen EisenII-Ionen mit einer etwa 0,05 n-CerIV-sulfatlösung. Der Endpunkt wird potentiometrisch erkannt, und zwar unter Zuhilfenahme des von N. H. Furman und E. B. Wilson jun.[3]) vorgeschlagenen Bimetallelektrodensystems. Die CerIV-salzlösung wird gegen reinstes Elektrolyteisen eingestellt.

Über die elektrometrische Titration schwefelsaurer EisenII-sulfatlösungen berichtet N. A. Shishacow[4]). Da diese Lösungen in Gegenwart von Platin oder Platinschwarz durch Luftsauerstoff rasch oxydiert werden, mißt der Verfasser das Oxydations-Reduktionspotential E in ihnen mit Hilfe einer rotierenden Platin-Elektrode.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1402 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 2117 (1929). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 277 (1928). — [4]) Analyst **60**, 83 (1935).

Für Eisengehalte von 99,9 bis 0,002% des gesamten Eisens wird die übliche Beziehung

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{\cdots}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

genau bestätigt. Diese Gleichung erlaubt daher außerdem, EisenIII-Mengen in sauren EisenII-sulfatlösungen bis auf 0,1—0,2% genau zu bestimmen. Zur Berechnung des gesamten Eisens empfiehlt der Verfasser, der Flüssigkeit nach der Messung des Oxydations-Reduktionspotentials eine geringe Menge Kaliumdichromat zuzusetzen und das sich einstellende Potential wieder zu messen.

Trennungsverfahren. Die Trennung des Eisens von Kupfer und Nickel führt P. Spacu[1]) in der Weise aus, daß er in einem Gesamtvolumen von 100 bis 150 *ccm* das 3wertige Eisen in der Wärme mit Pyridin in geringem Überschuß als Hydroxyd niederschlägt, während Kupfer und Nickel als Komplex-Ionen in Lösung bleiben. Nach Auswaschen mit heißem Wasser löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt mit Pyridin das EisenIII-hydroxyd nochmals aus, wodurch man seine vollkommen quantitative Abtrennung von Kupfer und Nickel erreicht. Das EisenIII-hydroxyd verglüht man wie üblich zu Oxyd, während die beiden Schwermetalle in den vereinigten Filtraten durch Alkalirhodanid quantitativ ausgefällt werden können. Die Weiterbehandlung der erhaltenen Niederschläge $[Cu(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ und $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ erfolgt nach bekannten Methoden.

Die Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens vom Nickel erörtern J. Hanuš und F. Vorišek[2]), und zwar ziehen sie einen Vergleich zwischen den bekannten Acetat-, Succinat- und Urotropinmethoden. Beträgt der Gehalt an Nickel nur $^1/_{40}$ des Eisens, so erübrigt sich in jedem Fall eine doppelte Ausfällung des EisenIII-hydroxyds. Sind größere Nickelmengen zugegen, so muß das Eisen nach den beiden ersten Verfahren umgefällt werden, während nach der Urotropinmethode bei vorsichtiger Ausführung nur ein ganz geringer Anteil des Nickels mitgerissen wird.

Sind Eisen und Nickel in gleicher Menge vorhanden, so wird schon eine einmalige Fällung von EisenIII-hydroxyd nach der Acetatmethode ausreichen, wenn die gesamte Flüssigkeit genügend Salmiak enthält und 0,01 normal an Essigsäure ist. Die Verfasser empfehlen für den Fall einer wiederholten Eisenfällung, diese nicht mit Ammoniak, sondern nach den Acetat- oder Succinatmethoden auszuführen. Abschließend wird festgestellt, daß die beiden letzten Verfahren unter Zuhilfenahme von Ammoniumchlorid bessere Ergebnisse erzielen als die Urotropin- oder gar die Ammoniakmethode.

Dreiwertiges Eisen trennt P. Spacu[3]) von Kobalt dadurch, daß er das erstere durch Zugabe von Pyridin in der Wärme als Hydroxyd

[1]) Bull. Soc. chim. de France (5) **3**, 1061 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. **116**, 121 (1939). — [2]) Chem. Listy **29**, 288 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4471 (1936). — [3]) Compt. rend. **200**, 1595 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **116**, 121 (1939).

ausfällt, während Kobalt als Komplex-Ion in Lösung bleibt. Nach Auflösung des Hydroxyds in Salzsäure und nach abermaligem Ausfällen mit Pyridin erhält man das Eisen völlig rein. Das EisenIII-hydroxyd kann man bequem zu Oxyd verglühen und zur Wägung bringen. In den vereinigten Filtraten bestimmt man das Kobalt zweckmäßig als

$$[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2.$$

B. Solaja und V. Matovinović[1]) trennen EisenIII- von KobaltII-Ionen mit Hilfe von weißem, unschmelzbarem Präzipitat ($HgNH_2Cl$) in Gegenwart von Salmiak, indem durch Hydrolyse EisenIII-hydroxyd gebildet wird. Eine bei weitem bessere Trennung erreicht man mit der Verbindung C_5H_5N, $HgCl_2$ in Gegenwart von Pyridin und Ammoniumchlorid.

Eine einfache Trennung 3wertigen Eisens von 2wertigem Mangan beschreiben A. Jilek und V. Vicovský[2]). Statt der Ausfällung des ersteren mit Ammoniak benutzen die Verfasser Hydrazinhydrat (N_2H_5OH). Um jedoch nicht eine störende Reduktion des Eisens in die 2wertige Stufe hervorzurufen, versetzt man die Probelösung nach Zugabe von 2 *g* Salmiak mit Ammoniumhydroxyd, bis zugesetztes Methylrot in Gelb umschlägt. Nach kurzem Aufkochen fügt man zu der Flüssigkeit unter Fortsetzung des Siedens Hydrazinhydratlösung (1:25) zu. Unter diesen Bedingungen erhält man einen pulvrigen Niederschlag von EisenIII-hydroxyd, der leicht zu filtrieren ist. Das Auswaschen geschieht zuerst mit warmer, an Ammoniumchlorid 1%iger und an Hydrazinhydrat 0,04%iger Lösung und anschließend mit heißem Wasser.

Die Trennung des Eisen-Ions vom Aluminium-Ion wird von P. L. L. Robinson und W. E. Scott[3]) einer kritischen Betrachtung unterzogen. Nach G. Chancel[4]) soll durch Aufkochen der Lösung mit Natriumthiosulfat das Aluminium in 10—15 Min. als Hydroxyd quantitativ abgeschieden sein. Die Verfasser finden jedoch, daß nach dieser Zeit noch beträchtliche Mengen an Aluminium in Lösung verbleiben und erst durch 10stündiges Kochen vollständig ausgefällt werden.

Über die Trennung von Eisen und Thorium und die Bestimmung des letzteren berichtet N. I. Matwejew[5]). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird nach Oxydation in siedendem Zustand mit einer essigsauren Lösung von α-Nitroso-β-naphthol versetzt, das die Eisen-Ionen quantitativ ausfällt. Den Niederschlag läßt man einige Zeit auf dem Sandbad absitzen und filtriert ihn nach dem Erkalten ab. Im Filtrat befindet sich das gesamte Thorium.

Vor Anwendung von Kupferron zur Ausfällung des Thoriums als $Th[C_6H_5N(NO)O]_4$ muß vorhandenes Eisen aus tartrathaltiger, schwach ammoniakalischer Lösung mit farblosem Ammoniumsulfid in geringem

---

[1]) Arhiv za Hemiju i Farmaciju **5**, 232 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2187 (1931). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **3**, 379 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 106 (1932). — [3]) Proc. Univ. Durham. **8**, 155 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 1504 (1930). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **28**, 97 (1889). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 275 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 978 (1932).

Überschuß ausgefällt werden. Aus dem Filtrat verkocht man nach Ansäuern mit 5 *ccm* Schwefelsäure den Schwefelwasserstoff und kühlt die Flüssigkeit ab. Nach Zugabe von 25 *g* Ammoniumacetat und nach Verdünnen der Lösung auf 400—500 *ccm* fällt man das Thorium quantitativ mit 5%iger Kupferronlösung im Überschuß.

Sonstige Untersuchungsverfahren. Den Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf das Ausflocken von EisenIII-oxydsolen untersuchen F. Hazel und C. H. Sorum[1]). Das EisenIII-oxyd wird durch Dialyse aus EisenIII-chloridlösungen bei 80—90° C und unter Einhaltung eines p_H-Wertes > 6 gewonnen, und zwar wird bis zur Chlorfreiheit des Sols dialysiert. Die von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration stark abhängige Stabilität der Sole nimmt mit abnehmendem p_H-Wert in Gegenwart der Salze $BaCl_2$, NH_4Cl, KCl, KBr, K_2CrO_4, KH_2PO_4, $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ zu. Andere Zusätze, wie Aluminium- oder EisenIII-chlorid, verhalten sich infolge Hydrolyse wie freie Chlorwasserstoffsäure. In Gegenwart von Sulfat-Ionen sind EisenIII-oxydsole bei niedrigem p_H-Wert unbeständiger als bei höherem.

Nähere Einzelheiten der sehr ausführlichen Untersuchung ersieht man aus der Originalarbeit.

Die Umsetzungen der Oxyde des Eisens mit Eisen-, Mangan- und Calciumsulfid untersuchen E. Diepschlag und E. Horn[2]). Unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen, wie etwa des Fernhaltens von Luftsauerstoff, kommen die Verfasser zu folgenden Feststellungen:

Die Reaktion

$$FeS + 10\,Fe_2O_3 \longrightarrow 7\,Fe_3O_4 + SO_2$$

beginnt bei 550° C und ist bei 850° C beendet. Wendet man weniger als 10 Mole EisenIII-oxyd an, so muß sich neben EisenII-EisenIII-oxyd (Fe_3O_4) noch reines EisenII-oxyd bilden:

$$FeS + 9\,Fe_2O_3 \longrightarrow FeO + 6\,Fe_3O_4 + SO_2.$$

Jedoch findet die quantitative Umsetzung ab 1100° C statt, da erst bei dieser Temperatur reines EisenII-EisenIII-oxyd zum Oxydul reduziert wird. Reagieren nur 3 Mole EisenIII-oxyd mit 1 Mol Eisensulfid, so kann nur EisenII-oxyd entstehen. Die Umsetzung beginnt bei 1100° C und ergibt bei 1220° eine Ausbeute von 77,5% EisenII-oxyd. Übersteigt das Molverhältnis: $\frac{FeS}{Fe_2O_3}$ den Wert $\frac{1}{3}$, so können verschiedene Nebenreaktionen einsetzen. Einerseits reagiert das Eisensulfid leicht mit dem entstehenden Schwefeldioxyd unter Schwefelabscheidung; andererseits kann man bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 1300° C schon die Bildung metallischen Eisens nachweisen.

In ähnlicher Weise wurde die Einwirkung des Mangansulfids auf EisenIII-oxyd vorgenommen. Auch hierbei nimmt die Reaktion

$$MnS + 9\,Fe_2O_3 \longrightarrow MnO + 6\,Fe_3O_4 + SO_2$$

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 49 (1931). — [2]) Stahl u. Eisen **51**, 329 (1931).

bei 550° C ihren Anfang und verläuft bei 800—850° quantitativ im Sinne der Gleichung. Bei 975° C wird jedoch die Reduktion des EisenII-EisenIII-oxyds zum Oxydul erkennbar. Die Umsetzung

$$MnS + 3\,Fe_3O_4 \longrightarrow MnO + 9\,FeO + SO_2$$

liefert bei 1250° C 95,5% der theoretischen Menge an EisenII-oxyd. Ein Ferrit von der Formel $MnO \cdot Fe_2O_3$ konnte in keinem der angestellten Versuche beobachtet werden.

Verwickelter sind die Umsetzungen des EisenIII-oxyds mit Calciumsulfid. Das nach der Gleichung

$$CaS + 9\,Fe_2O_3 \longrightarrow CaO + 6\,Fe_3O_4 + SO_2$$

zu erwartende EisenII-EisenIII-oxyd wird jedoch nicht geliefert. Den Grund hierfür suchen die Verfasser in der Bildung verschiedener Calciumferrite, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen entstehen. Durch Glühen von Kalk und EisenIII-oxyd bei 1200° C konnte die Existenz folgender Ferrite $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$; $\frac{5}{3}\,CaO \cdot Fe_2O_3$; $CaO \cdot Fe_2O_3$ einwandfrei erwiesen werden. Für die Umsetzung von Gemischen, die in ihrer molaren Zusammensetzung diesen Ferriten entsprechen, mit je 1 Mol Eisensulfid im Stickstoffstrom beobachtet man eine Anfangstemperatur von 800° C sowie eine Reduktion des 3wertigen Eisens zur 2wertigen Stufe.

Die Verfasser untersuchen auch Reaktionen anderer Gemische aus Kalk und EisenIII-oxyd mit den Sulfiden des Eisens und Calciums. Ein Gemenge von der Zusammensetzung $3\,CaO$, Fe_2O_3 reagiert mit Eisensulfid oberhalb 1150° C und mit Calciumsulfid schon bei 800° C. Es wird der Schluß gezogen, daß die Mischung $3\,CaO$, Fe_2O_3 aus Kalk und dem Ferrit $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ bestehen müsse, zum mindesten bei Temperaturen unterhalb 800° C.

Die Umsetzungen der Sulfide des Eisens und Calciums mit EisenIII-oxyd sind nicht umkehrbar, da jene Schwefelmetalle mit dem entstehenden Schwefeldioxyd leicht unter Schwefelabscheidung reagieren. Diese Reaktionen sind von L. Wöhler, F. Martin und E. Schmidt[1]) näher untersucht worden.

Über die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion zwischen EisenII-Ionen und salpetriger Säure bzw. Salpetersäure berichtet E. Schröer[2]). Die Beobachtung, daß reine Salpetersäure innerhalb gewisser Konzentrations- und Temperaturgrenzen mit EisenII-Ionen praktisch nicht reagiert, läßt vermuten, daß der Reaktionsverlauf nur durch Spuren salpetriger Säure beschleunigt wird. Auf Grund sehr umfangreicher Gleichgewichtsuntersuchungen kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß das EisenII-Ion stets durch das ungeladene Stickstoffdioxyd oxydiert wird:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO_2 \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO_2'.$$

Die Bildung dieses Oxyds geht auf Zerfall freier salpetriger Säure zurück:

$$2\,HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O.$$

Ferner reagieren die nach obiger Gleichung entstehenden Nitrit-Ionen

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **127**, 273 (1923). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **176**, 20 (1936).

mit den vorhandenen Wasserstoff-Ionen unter Rückbildung der wenig dissoziierten salpetrigen Säure:

$$NO_2' + H^{\cdot} \rightleftarrows HNO_2.$$

Das durch den Zerfall der letzteren entstandene Stickoxyd (NO) bildet bekanntlich in eisenII-haltiger Lösung übersättigte Lösungen, die durch ihre charakteristische tiefbraune Farbe ausgezeichnet sind.

In Anwesenheit größerer Mengen Salpetersäure jedoch gehen den genannten Reaktionen folgende Umsetzungen voraus:

$$HNO_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O,$$

sowie als Summe obiger Gleichungen:

$$Fe^{\cdot\cdot} + HNO_2 + H^{\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + H_2O.$$

Stickoxyd und Stickstofftetroxyd (N_2O_4) bilden jedoch stets die als Katalysator reagierende salpetrige Säure zurück:

$$N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HNO_2.$$

Letztere erst reagiert in obigem Sinne mit den Eisen-Ionen. Weitere Einzelheiten sind in der Originalarbeit einzusehen.

Einige Bemerkungen über die Lösung des EisenIII-chlorids in Äther liefert T. Szaffka[1]). Dieses „Eisenätherat" ist von unbestimmter Zusammensetzung und wird durch Wasser zerlegt. In kaltem Äther ist es schwerer löslich als in warmem. Den günstigsten Teilungskoeffizienten erhält man beim Ausschütteln aus wäßriger Phase mit einem Gehalt von 20,6% Chlorwasserstoff.

Die Bestimmung des Eisens in den Quarziten von Krivoi führt A. T. Tscherny[2]) in der Weise aus, daß er die Mineralien bei 100—105° C mit Salzsäure (D 1,19 und 1,12) 1—2 Stdn. lang behandelt. Hierbei erhält man das an Kieselsäure nicht gebundene Eisenoxyd. Die unzersetzbaren Silicate enthalten schätzungsweise noch etwa 1% Eisen.

Der Einfluß des Aufschlußverfahrens auf die Eisenbestimmung in feuerfesten Stoffen wird von R. Stumper[3]) näher untersucht. An Hand einer größeren Versuchsreihe ergibt sich, daß Platintiegel aus der Schmelze eisenhaltiger Stoffe mit Soda-Pottasche über dem Gasbrenner größere Mengen an Eisen aufnehmen. Besonders stark ist das Eindringen des Eisens in reduzierender Atmosphäre oder im Falle, daß die aufzuschließende Substanz selbst EisenII-oxyd oder gar Metall enthält. Diese beiden Stoffe macht der Verfasser daher für die Eisenaufnahme durch Platin verantwortlich, obwohl der Vorgang im einzelnen noch ungeklärt ist.

Für Schamotte, die nur geringe Mengen an EisenIII-oxyd enthält, wird vorgeschlagen, die im Platintiegel befindliche Einwage von etwa 0,5 *g* mit 10 *g* Soda-Pottasche in einem elektrischen Platin-Muffelofen aufzuschließen. Die Temperatur soll 1000° C und die Aufschlußdauer 20 bis 25 Min. betragen. Bei dieser Arbeitsweise gelangt keinerlei Eisen in die Wandung des Platintiegels.

---

[1]) Magyar chem. Folyóirat **35**, 44 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 275 (1930). — [2]) Berg. Journ. (russ.) **111**, Nr. 3, 29 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1464 (1936). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 439 (1930/31).

Eine Bestimmung von Eisen in Nickelbädern führt O. Grube[1]) in der Weise aus, daß er die Flüssigkeiten nach Zugabe einer schwach essigsauren Lösung von Natriumacetat mit Kaliumchlorat auf dem Wasserbad 10 Min. lang erhitzt. Durch Hydrolyse scheidet sich EisenIII-hydroxyd aus, dessen Volumen nach schnellstem Zentrifugieren in graduierten 10 *ccm*-Röhrchen abgelesen wird. Das Volumen von 1 *ccm* EisenIII-hydroxyd zeigt 0,1 *g* Eisenvitriol ($FeSO_4 . 7H_2O$) an. Wie der Verfasser bemerkt, beträgt der relative Fehler $\pm 25\%$.

Bestimmung von Sauerstoff und anderen Fremdstoffen in Stahl und Eisen. Den wahren Sauerstoffgehalt in flüssigem Stahl bestimmen E. Burkser, W. L. Milgewskaja und R. W. Feldmann[2]) dadurch, daß sie der Schmelze reines Aluminium zufügen und das entstandene Aluminiumoxyd zur Wägung bringen. Dieses wird mit Hilfe des Umrechnungsfaktors $\frac{3\,FeO}{Al_2O_3}$ als EisenII-oxyd ausgedrückt.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in Stählen mittels des Jodverfahrens wird von J. J. Egan, W. Crafts und A. B. Kinzel[3]) näher beschrieben. Probeschmelzungen von Stählen, die wechselnde Mengen an Mangan, Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, werden einerseits nach dem Jodverfahren und andererseits durch Reduktion mit Aluminium untersucht. Es hat sich gezeigt, daß beide Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse liefern, womit die Brauchbarkeit des Jodverfahrens erwiesen ist.

Über ein fraktioniertes Vakuumschmelzverfahren zur Sauerstoffbestimmung im Stahl berichten S. L. Hoyt und M. A. Scheil[4]). Hierbei ergeben sich folgende Stufen: Entgasung des leeren Schmelztiegels und Abtrennung des Eisens von ManganII-oxyd. Weiterhin ist die Zersetzung der Nitride unter Abspaltung von Stickstoff bei höheren Temperaturen zu beachten: Bei 1050° C zerfällt das Eisennitrid und bei 1170° das Mangannitrid. Für Siliciumnitrid wird der Zersetzungspunkt mit 1320° und für Aluminiumnitrid mit 1570° C angegeben. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden Schliffe unter dem Mikroskop im polarisierten Licht analysiert, und zwar wurden unberuhigte und mit Silicium oder Aluminium beruhigte Stähle verschiedenen Kohlenstoffgehaltes sowie schwefelhaltige Automatenstähle untersucht.

Der höchste Gehalt an Sauerstoff in Höhe von 0,103% wurde in einem unberuhigten Martinstahl mit 0,016% Kohlenstoff gefunden.

Über ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung des Gasgehaltes in geschmolzenem Stahl berichten W. Hare, L. Peterson und G. Soler[5]). Es wird eine Vorrichtung zur Gasentnahme

[1]) Chem. Ztg. **53**, 935 (1929). — [2]) Fuels and Furnaces **8**, 843 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1103 (1930). — [3]) Techn. Publ. Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. 1933, Nr. 498; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3108 (1933). — [4]) Trans. Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. **125**, 313; Metals Technol. **4**, Nr. 7; Techn. Publ. Nr. 821 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2026 (1938). — [5]) Trans. Americ. Soc. Metals **25**, 889 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2944 (1938).

beschrieben und ein Nomogramm zur Berechnung des EisenII-oxydgehaltes aufgestellt. Einige Schmelzen, die Elektro- und Martinöfen entstammen, werden auf Wasserstoff und EisenII-oxyd untersucht.

Eine einfache Bestimmung von Schlacken und Oxyden in Eisen und Stahl wird von F. W. Scott[1]) vorgeschlagen. Nach Ansicht des Verfassers ist die elektrolytische Methode die bequemste und billigste. Sie bedient sich eines Zweizellenapparates, dessen Anodenraum durch eine horizontal angebrachte Filtermembran vom Kathodenraum getrennt ist. Als Anode dient ein etwa 50 *g*-Probestück, das am oberen Ende durch einen Platindraht gehalten wird. Die Kathode besteht aus einem Kupferdrahtnetz und der Elektrolyt aus jodhaltiger Magnesiumjodid-Lösung. Zu deren Darstellung wird in eine Aufschlämmung von 120 *g* resublimiertem Jod in 400 *ccm* Wasser so lange Magnesiummetall eingerührt, bis die Farbe des Jods verschwunden ist. Nach Filtration versetzt man die Lösung noch mit 5 *g* Jod und füllt sie zu 3 Liter auf.

Elektrolysiert wird mit einer Spannung von 12 Volt bei höchstens 25° C. Unter dieser Bedingung wird metallisches Eisen quantitativ an der Kathode abgeschieden. Das in die Anodenflüssigkeit eintauchende Probestück wird vor und nach der Elektrolyse gewogen. Da die oxydischen Einschlüsse sowie Kohlenstoff und Schwefel nicht zur Kathode wandern, so scheiden sie sich auf einem im Anodenraum befindlichen Filterpapierkonus ab. Um sie von mitgerissenem Metall zu säubern, werden sie mit Jod und Alkohol 24 Stdn. lang in der Kälte behandelt. Durch diese Handhabung wird das metallische Eisen zu löslichem Jodid oxydiert. Nach dem Filtrieren und Veraschen des Rückstandes untersucht man diesen nach gewichtsanalytischen Methoden auf Silicium-, Aluminium-, Eisen- und Manganoxyde.

Über eine Schnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff im Stahl berichtet A. G. Bogdantschenko[2]). In Anlehnung an das Verfahren zur Schwefelbestimmung nach J. Kassler[3]) beschreibt der Verfasser eine halbautomatische Apparatur zur Aufnahme des Schwefeldioxyds, die dem Würtzschen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung vorgeschaltet wird. O. Fuchs.

Einen Beitrag zur Untersuchung von Ferrosilicium mit über 5% Silicium liefern W. Schut und J. D. Jansen[4]). Unter Zuhilfenahme der thermischen Analyse ergibt sich ein Zustandsdiagramm, wonach die einzelnen Verbindungen Fe_3Si_2; FeSi; $FeSi_2$ als einheitliche Phasen auftreten. Während der Eisengehalt zweckmäßig nach Mohr jodometrisch ermittelt wird, kann man Silicium auf direktem und, wenn auch weniger genau, auf indirektem Wege bestimmen. Am besten führt der Aufschluß des Ferrosiliciums mit Natriumperoxyd und Soda-Pottasche zum Ziel, indem man 0,2 *g* Legierung mit 2 *g* Natriumperoxyd und 1 *g* Natriumkaliumcarbonat schmelzt und nach dem Erkalten und Auslaugen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 121 (1932). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 369 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 321 (1932).

die gebildete Kieselsäure aus salzsaurer Lösung abscheidet. Zur indirekten Bestimmung des Siliciums läßt sich das spezifische Gewicht heranziehen. Da reines Silicium das spezifische Gewicht 2,34 und reines Eisen ein solches von 7,8 besitzt, so kann man an Hand einer empirischen Kurve aus dem ermittelten spezifischen Gewicht der Legierung auf den Gehalt an Silicium schließen. Ein anderes Verfahren zu dessen Bestimmung beruht auf der leichten Durchlässigkeit des Siliciums für X-Strahlen gegenüber dem dichteren Eisen. Da diese Strahlen einen photographischen Film je nach ihrer Intensität mehr oder weniger schwärzen, so kann man auf Grund des Beerschen Gesetzes auch hier den Siliciumgehalt berechnen. Der relative Fehler beider indirekten Methoden beträgt etwa $\pm 3\%$.

Eine stete Verunreinigung des Ferrosiliciums ist Phosphor, der im Filtrat der nach dem beschriebenen direkten Verfahren abgeschiedenen Kieselsäure nach N. v. Lorenz[1]) bestimmt wird. Sehr oft entwickeln hochprozentige Siliciumlegierungen unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit Phosphorwasserstoff (PH_3). Um diesen einwandfrei zu bestimmen, wägt man 10—25 *g* Ferrosilicium in einen Erlenmeyerkolben ein, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch beide Bohrungen führen Glasröhren, von denen eine mit drei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden ist. In der ersten befindet sich Kalilauge zur Absorption von Schwefelwasserstoff, während die beiden folgenden je 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung enthalten. Leitet man durch den Erlenmeyerkolben und die drei Waschflaschen während 3 Stdn. einen langsamen Luftstrom mittlerer Feuchtigkeit, so wird eine Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus der Ferrosiliciumlegierung durch Bildung eines schwarzen Niederschlages in der mittleren Waschflasche angezeigt. Der Inhalt der dritten Waschflasche muß völlig klar bleiben und dient lediglich zur Kontrolle. Das durch Phosphorwasserstoff gebildete Silbersalz $Ag_3P \,.\, 3\, AgNO_3$ kann man nach Oxydation mit Salpetersäure auf die übliche Weise untersuchen; dagegen ist es möglich, die nicht erfaßten Silber-Ionen in der zweiten Waschflasche nach Filtration und Neutralisation der Lösung mit Magnesia nach Mohr oder Volhard zu titrieren. In einem einzigen Fall konnte mit Hilfe der Marshschen Probe Arsenwasserstoff nachgewiesen und bestimmt werden.

Weitere Einzelheiten, besonders über die Bestimmung von Phosphorwasserstoff neben Arsenwasserstoff, bringt die Originalarbeit.

Über den Einfluß der Korngröße von Natriumperoxyd auf die Ferrosiliciumschmelze berichten J. L. Sauber und A. L. Worobjew[2]). Auf Grund eingehender Versuche ergibt sich, daß ein glatter Aufschluß des Ferrosiliciums nur bei Anwendung fein gepulverten Natriumperoxyds möglich ist. Zweckmäßig mischt man in einem Eisentiegel 8 *g* Peroxyd mit 0,2 *g* der Legierung und überschichtet die Mischung noch mit 2 *g* Natriumperoxyd. Die anschließende Schmelze geht unter dieser Bedingung ruhig vonstatten und ermöglicht nach dem Erkalten ein rasches Auslaugen mit Wasser. O. Fuchs.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 671 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 111 (1937).

Zur Bestimmung von Eisen und Aluminium in natürlichen Calciumphosphaten geben H. Terlet und A. Briau[1]) folgende *Vorschrift:* 10 *g* Mineral übergießt man mit 30 *ccm* Salpetersäure (40° Bé oder D 1,4) und gibt vorsichtig 20 *ccm* Schwefelsäure (66° Bé oder D 1,84) hinzu. Zur Vervollständigung des Aufschlusses dampft man die Salpetersäure ab und erhitzt die noch schwefelsaure Lösung derart, daß sich während 15 Min. weiße Schwefeltrioxyd-Dämpfe entwickeln. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit 100 *ccm* Wasser erhitzt man die gesamte Flüssigkeit bis zur Auflösung der Sulfate und füllt sie im Meßkolben bei Zimmertemperatur zu 500 *ccm* auf. Nach Filtration durch ein trockenes Filter verdünnt man einen aliquoten Teil von 200 *ccm* auf 300—350 *ccm*, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak gegen Methylorange und säuert sie mit 0,5 *ccm* Salzsäure an. Unter Umrühren gibt man tropfenweise 10 *ccm* einer Ammoniumacetat-Lösung zu, die durch Einleiten von Ammoniakgas in die äquivalente Menge Essigsäure von 8° Bé (oder D 1,06) hergestellt ist. Nach halbstündigem Stehen der Flüssigkeit bei einer Temperatur von 60—70° C werden Eisen und Aluminium als basische Phosphate vollkommen ausgefällt. Den Niederschlag sammelt man auf einem Faltenfilter und wäscht ihn heiß mit eben essigsaurem Wasser aus. Zur Beseitigung von adsorbiertem Calciumphosphat löst man den Rückstand in einer Mischung von 15 *ccm* Salzsäure und 35 *ccm* Wasser und fällt die Phosphate wieder auf die angegebene Weise.

Nach Ansicht der Verfasser ist die Zusammensetzung der geglühten Niederschläge 1,1 Fe_2O_3, P_2O_5 bzw. 1,1 Al_2O_3, P_2O_5.

Zur Errechnung des Eisenoxyds neben der Tonerde kann man einerseits die Summe der basischen Phosphate auswägen und in einem weiteren aliquoten Teil der obigen Lösung das Eisen maßanalytisch bestimmen. Andererseits ist es möglich, wiederum die Summe der basischen Phosphate durch Wägung zu ermitteln und nach Aufschließen mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel den Phosphatrest mit Hilfe von Ammoniummolybdat nach bekannten Methoden zu bestimmen. Auf diese Weise kann Eisen III-oxyd neben Aluminiumoxyd indirekt berechnet werden. O. Fuchs.

Cadmium. Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Cadmium mit Dithizon führen Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[2]) colorimetrisch und maßanalytisch durch.

Erforderliche Reagenzien: 4 *mg* Dithizon werden in 100 *ccm* reinstem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gelöst (das handelsübliche Dithizon muß gereinigt werden). Die Lösung wird in brauner Flasche unter 1%iger Schwefelsäure aufbewahrt. Doppelt destilliertes Wasser (mit Dithizon geprüft). 2%ige und 10%ige Natronlauge. 20%ige Seignettesalzlösung.

Durchführung der colorimetrischen Bestimmung: 5—10 *ccm* einer annähernd neutralen Lösung sollen 3—40 γ Cadmium enthalten. Nach Zusatz des gleichen Volumens 10%iger Natronlauge wird mit Dithizon extrahiert; wenn über 35 γ Cadmium in der Lösung enthalten sind, ist Chloroform als Lösungsmittel vorzuziehen, da sich größere Cadmium-

[1]) Ann. falsific. 28, 605 (1935). — [2]) Mikrochim. Acta 1, 30 (1937).

mengen in Tetrachlorkohlenstoff schlecht lösen; in diesem Fall darf aber kein Zink in der Lösung vorhanden sein. Man führt die Extraktion anteilweise durch, vereinigt die Extrakte und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff, um Spuren Dithizon zu entfernen. Ungelöstes Cadmiumdithizonat wird mit der Tetrachlorkohlenstofflösung von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Der Extrakt wird zweimal mit 2%iger Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen, dann von der wäßrigen Schicht abgetrennt und mit Tetrachlorkohlenstoff auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Man kann die rote Lösung direkt colorimetrieren; es ist aber besser, das Cadmiumdithizonat mit n-Salzsäure zu zersetzen und die grüne Dithizonlösung zu prüfen. Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Nickel und Kobalt stören die Reaktion.

Will man die Bestimmung maßanalytisch durchführen, so zersetzt man den Extrakt mit 1%iger Salpetersäure, versetzt in einem Scheidetrichter mit einer salpetersauren Silbernitratlösung im Überschuß, schüttelt und titriert.

Ferner wird noch über die Bestimmung des Cadmiums neben anderen Elementen berichtet. Zunächst wird die Ermittlung des Cadmiums in Feinzink erörtert. Man löst 25 *g* Zink in Salpetersäure, neutralisiert mit Ammoniak, erwärmt und versetzt unter Umrühren nach und nach mit verdünnter Natriumsulfidlösung, bis weißes Zinksulfid ausfällt. Der Niederschlag der Sulfide wird abfiltriert und mit Salpetersäure vom Filter gelöst; die Lösung wird auf ein kleines Volumen gebracht und mit Wasser auf eine bestimmte Menge aufgefüllt; $^1/_{25}$ wird in saurer Lösung mit Dithizon extrahiert, dann mit Tartrat und Lauge versetzt und das Cadmium bestimmt.

Ferner wird auch die Bestimmung des Cadmiums in Zinn (unter 0,01%) besprochen. 100—250 *mg* Zinn werden mit 5—10 *ccm* eines Gemisches aus 20 *ccm* Brom und 100 *ccm* 40%iger HBr-Lösung zur Trockne abgeraucht (Wasserbad). Man löst in Salzsäure, stumpft die Säure ab und extrahiert das Kupfer. In der mit Tartrat versetzten alkalischen Lösung wird dann das Cadmium wie angegeben bestimmt. Bei Gegenwart geringer Mengen von Gold, Silber, Palladium, Kupfer und Quecksilber können diese zunächst in schwach saurer Lösung mit Dithizon extrahiert werden, worauf die Cadmiumbestimmung vorgenommen wird.

Für die Trennung von Silber, Quecksilber und Kupfer erforderliche Reagenzien: 1. Ammoniumrhodanidlösung, 25 *g* in 100 *ccm* Wasser. 2. Ammoniumrhodanidlösung, 2 *g* in 100 *ccm* Wasser. 3. Pyridin-Chloroformgemisch (5 *ccm* Pyridin und 100 *ccm* Chloroform). 4. 1%ige Schwefelsäure. 5. Konzentrierte Schwefelsäure. 6. 5%ige Natriumacetatlösung.

Durchführung der Bestimmung: Wenn die Lösung Silber enthält, wird so lange Lösung 1 zugesetzt, bis sich ein entstehender Niederschlag wieder löst. Ist Quecksilber vorhanden, werden für je 10 *mg* Quecksilber 5 *ccm* Rhodanidlösung 1 zugegeben. Nach Zusatz von Natriumacetat (bis blaues Kongopapier eben rot wird) extrahiert man anteilweise mit 15 *ccm* des Gemisches 3 und wäscht mit dem gleichen Volumen der

Rhodanidlösung 2. Spuren Quecksilber geben Rosafärbung. Der Extrakt wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit 3 *ccm* konz. Salpetersäure abgeraucht, mit 2—3 *ccm* Schwefelsäure 4 aufgenommen und mit Dithizon geschüttelt. Auf diese Art werden die letzten Verunreinigungen entfernt; dann wird, wie angegeben, das Cadmium bestimmt.

Kupfer wird nach Reduktion mit schwefliger Säure extrahiert. Man stumpft die Lösung mit Soda ab bis zum Auftreten der ersten Trübung und löst mit einem Tropfen schwefliger Säure. Hierauf erhitzt man zum Sieden, gibt 5 *ccm* schweflige Säure zu, kocht auf und läßt abkühlen. Nach Zusatz von Natriumacetat verfährt man wie oben; Rhodanid wird bis zum Auflösen des Niederschlages zugegeben.

Eine rasche Bestimmung des Metallgehaltes von Cadmiumbädern hat A. Wogrinz[1]) ausgearbeitet; sie ist für die Betriebskontrolle genügend genau. Von den zu untersuchenden Bädern werden 10—20 *ccm* entnommen und auf 100 *ccm* verdünnt; unter öfterem Umrühren werden 2 *g* Kaliumcyanid und nach vollständigem Auflösen 6 *g* Natriumsulfid zugefügt. Der sich bildende gelbe, großflockige Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nun behandelt man in einem 200 *ccm*-Becherglas mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure, setzt unter gelindem Erwärmen 100 *ccm* Wasser zu und dann bis zur alkalischen Reaktion Natriumcarbonat in kleinen Mengen, worauf man zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man und wäscht mit 2%iger Natriumnitratlösung, bis rotes Lackmuspapier eben noch blau gefärbt wird. Nun wird der Niederschlag in einer gemessenen Menge 0,5 n-Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und der Säureüberschuß mit 0,5 n-Lauge gegen Methylorange zurücktitriert.

H. Barber.

Über die Bestimmung von Zinn in Cassiteriten hat A. Wogrinz[2]) Untersuchungen angestellt. Nach seinen Angaben scheint der Aufschluß durch Reduktion mit Wasserstoff am raschesten durchführbar zu sein und die genauesten Resultate zu geben. Schmelzmethoden sind oft umständlich und nicht immer genau. Die Zinnbestimmung mit Jodlösung muß sofort nach dem Auflösen in der unverdünnten Lösung erfolgen. Salpetersäure und Schwefelsäure stören, feinverteiltes Platin und Kupfer verzögern die Reaktion. H. Barber.

Nickel und Kobalt. Ein Sonderfall der Bestimmung des Nickels in Form von Nickeldimethylglyoxim wird von E. Azzarello, A. Accardo und F. Abramo[3]) untersucht. Die Verfasser weisen auf die Schwierigkeit einer guten Nickelfällung in Aluminiumlegierungen hin; nach der Abscheidung des Zinks als Sulfid aus der Weinsäure und Monochloressigsäure enthaltenden Lösung ist der Nickelniederschlag oft dunkelrot, schlecht krystallisiert und nicht filtrierbar. Die Verfasser nehmen an,

[1]) Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. **35**, 117 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4271 (1937). — [2]) Rev. Fac. Sci. Univ. Coimbra **6**, 5 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4271 (1937). — [3]) Atti Congr. naz. Chim. pura appl. **5**, II, 658 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3028 (1937).

daß die Chloressigsäure störend wirkt. Zur Vermeidung dieser Fällungsschwierigkeiten wird empfohlen, den Schwefelwasserstoff vor der Fällung nicht durch Kochen zu vertreiben, sondern die Lösung mit Schwefeldioxyd in ammoniakalischem Medium zu behandeln. Wird der Schwefelwasserstoff auf diese Art entfernt, so kann die Nickelfällung ohne Schwierigkeit durchgeführt werden.

G. Spacu und C. Gh. Macarovici[1]) berichten über eine Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Kobalt und Nickel. Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit Pyridin und fällt Kobalt und Nickel durch Zusatz von Kaliumrhodanid als $CoPy_4(SCN)_2 + NiPy_4(SCN)_2$. Den Niederschlag trocknet man im Vakuumexsiccator 15 Min. lang. In einem anderen Teil der Probe wird das Nickel als Nickeldimethylglyoxim bestimmt oder als Nickelhydroxyd abgeschieden, aufgelöst, in pyridinhaltiger, saurer Lösung mit Kaliumrhodanid gefällt und als $NiPy_4(SCN)_2$ gewogen.

Verschiedene Methoden zur Mikrobestimmung von Kobalt mit Anthranilsäure haben P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Corbaz[2]) auf ihre Eignung untersucht. Das Verfahren von Schwarz-Bergkampf wird für Mengen von 0,1—4 *mg* empfohlen, die Vorschrift von Pregl ist für Mengen über 4 *mg* gut geeignet und die Angaben von Emich sind bei 1—4 *mg* am besten anzuwenden.

Es hat sich ergeben, daß bei Gegenwart von Natriumacetat zu niedrige Werte erhalten werden; der Fehler beträgt bei Gegenwart von 0,8—40 *mg* Natriumacetat für 2 *mg* Kobalt 0,15—1,5%. Die Anwesenheit kleiner Mengen Natriumchlorid und Ammoniumchlorid sowie das Arbeiten in saurer oder alkalischer Lösung sind ohne Einfluß auf die Resultate.

H. Barber.

Edelmetalle. Die Schnellbestimmung von Gold in Goldsolen wird von S. W. Pennycuick und C. E. Woolcock[3]) in folgender Weise durchgeführt. Wenn die zu untersuchende Lösung den p_H-Wert 7 aufweist, kann nachstehende Reaktion zur Bestimmung des Goldgehaltes in Solen verwendet werden:

$$4\,Au + 8\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 4\,KAu(CN)_2 + 4\,KOH.$$

Die sehr geringe freiwerdende Energie bei der Reaktion gestattet den Verlauf der Reaktion $\longrightarrow KAu(CN)_2$. Zur Titration verwendet man eine Kaliumcyanidlösung von bekanntem Gehalt, worauf der Goldgehalt nach obenstehender Gleichung berechnet wird. Die Fehlergrenze beträgt 0,5%, wie bei der Untersuchung verschiedener Sole gefunden wurde.

Für die Bestimmung kleiner Mengen von Gold und Silber in Lösungen geben W. E. Caldwell und K. N. McLeod[4]) eine Vorschrift an. 2 *l*-, 10 *l*- oder 40 *l*-Ballons werden mit dem zu untersuchenden

[1]) Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 444 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 138 (1937). — [2]) Arch. Sci. physiques natur. (5) **19**, 156 u. 160 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365, 3366 (1938). — [3]) Austral. Journ. exp. Biol. med. Sci. **15**, 423 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3366 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 530 (1937).

Wasser gefüllt. Dann werden für je 10 *l* 10 *g* sorgfältig gepulvertes Magnesium, 100 *ccm* 0,1 n-Mercurichloridlösung sowie 100 *ccm* konz. Salzsäure zugefügt und die Flaschen gut geschüttelt. Nach einigen Stunden setzt sich ein feiner grauer Niederschlag von Quecksilber-Mercurochlorid ab, der die Edelmetalle einschließt. Die Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit wird abgehebert, im verbleibenden Rest der Niederschlag aufgeschlämmt und auf ein Filter gebracht. Das Filter wird getrocknet, sorgfältig mit 10 *g* Blei gemischt, dann mit 10 *g* Blei überschichtet und kupelliert. Nach beendeter Kupellation wird die Gold und Silber enthaltende Kugel abgehoben und auf einer entsprechend empfindlichen Waage gewogen. Hierauf löst man das Silber mit Salpetersäure und wägt das zurückbleibende Gold.

Es ist vorteilhaft, den Niederschlag vor der Kupellation gut zu trocknen und sorgfältig zu überschichten, um Verluste zu vermeiden; bei sehr genauen Analysen kann man den Niederschlag schmelzen und dann erst kupellieren. Wenn nur 2 *l* Flüssigkeit untersucht werden, wird die halbe Menge der angegebenen Reagenzien verwendet, bei 40 *l* die zwei- bis dreifache Menge.

Für kolloidale Lösungen ist ein Zusatz von Ammoniak und Mercuronitrat zu empfehlen. Es bildet sich dann ein schwarzer Niederschlag von Quecksilber-Mercuriamminnitrat. Der abgesetzte Niederschlag wird, wie vorher angegeben, weiter behandelt. Für 10 *l* der zu untersuchenden Lösung werden 15—20 *ccm* konzentrierten Ammoniaks und 30 *ccm* einer 10%igen Mercuronitratlösung verwendet. Die Methode ist für Meerwasseruntersuchungen und für die Prüfung von Waschwässern in Gold- und Silberminen anwendbar; die Anwesenheit von Cyan stört.

Um bei größeren Untersuchungen Verluste von Quecksilber zu vermeiden, kann man dieses in einer Retorte mit Kondensor wiedergewinnen.

Eine mercurimetrische Mikrobestimmung des Silbers hat J. Trtílek[1]) ausgearbeitet; sie gibt sehr befriedigende Resultate, wie an Hand mehrerer Analysen gezeigt wird.

Prinzip der Reaktion: Die zu untersuchende Lösung wird in schwach saurer Lösung mit einem gemessenen Überschuß von Natrium- oder Kaliumchloridlösung versetzt und der Überschuß mit QuecksilberII-nitratlösung zurücktitriert; Diphenylcarbazon wird als Indikator zugesetzt und so der erste Tropfen überschüssiger QuecksilberII-nitratlösung durch eine blauviolette Färbung angezeigt.

Es ist zu beachten, daß in je 10 *ccm* der Probe nicht mehr als höchstens 0,5—1 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure vorhanden sein darf, denn die Empfindlichkeit des Diphenylcarbazons sinkt mit steigender Acidität.

Die verwendete QuecksilberII-nitratlösung soll zur Verhinderung der Hydrolyse eine Spur Salpetersäure enthalten. Befindet sich das zu untersuchende Silber in Verbindungen, die nur mit konz. Salpetersäure gelöst

[1]) Mikrochemie **23**, 190 (1937/38).

werden können, so ist entweder in einer ganz geringen Menge Salpetersäure zu lösen und dann entsprechend zu verdünnen, oder es wird in konz. Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die entsprechende Menge 0,2 n-Salpetersäure zugesetzt. Das Diphenylcarbazon wird in kalt gesättigter alkoholischer Lösung angewendet. Beim Zusatz zur sauren Lösung wird die rote Farbe schwach gelb.

Die 0,01 n-Quecksilbernitratlösung wird durch Verdünnen einer 0,1 n-Lösung gewonnen (aus 16,23 *g* QuecksilberII-nitrat und 4 *ccm* konz. Salpetersäure in 1000 *ccm* Wasser; davon werden 10 *ccm* auf 100 verdünnt).

Der Faktor der Lösung wird mit einer bekannten Natriumchloridlösung und Silberlösung bestimmt. 1 *mg* NaCl = 2,820 *ccm* $Hg(NO_3)_2$; 1 *ccm* 0,01 n $Hg(NO_3)_2$ = 1,0788 *mg* Ag. Die zu untersuchende Silbermenge wird in 10 *ccm* Wasser gelöst, mit 0,5—1 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure versetzt, mit einem Überschuß von Natriumchlorid gefällt und der Überschuß nach Zusatz von Diphenylcarbazon mit 0,01 n-QuecksilberII-nitratlösung zurücktitriert.

Eine Bestimmung des Palladiums in Palladium-Silberlegierungen wird von E. E. Halls[1]) beschrieben. Die Bestimmung des Palladiums wird wie folgt vorgenommen: 0,4—0,5 *g* einer 10%igen Palladium-Silberlegierung oder 1,5—2 *g* einer 2,5%igen Legierung werden im ersten Fall in 25 und im zweiten Fall in 50 *ccm* Salpetersäure (1:3) unter Erwärmen gelöst und bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe gekocht. Hierauf wird die Lösung auf 300 *ccm* verdünnt und nach Zugabe eines geringen Überschusses alkoholischer 1%iger Dimethylglyoximlösung unter mehrmaligem Schütteln 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag so lange gewaschen, bis er säurefrei ist, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen (Faktor für Palladium: 0,3164).

Die Bestimmung des Silbers erfolgt im Filtrat und den vereinigten Waschwässern; man kann entweder verdünnte Salzsäure zusetzen und das ausgefällte Silberchlorid wägen, oder man titriert mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator.

H. Barber.

Eine neue Methode der Barium- und Bleibestimmung, die als Schnellmethode für die Industrie Anwendung finden soll, versucht H. N. Terem[2]). Einige Kationen, wie Calcium, Barium, Blei, Silber u. a. geben mit „Grahams Salz" (einem Natriumhexametaphosphat-Komplexsalz) einen im Überschuß des Reagenses löslichen Niederschlag. Diese Eigenschaft will der Verfasser zur maßanalytischen Bestimmung verwerten.

Dabei ergaben sich folgende Schwierigkeiten: 1. Hydratation des Grahamsalzes in Lösung unter Bildung von Orthophosphat; 2. die geringe, aber nicht zu vernachlässigende Löslichkeit des Niederschlages am Anfang der Fällung.

---

[1]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **13**, 431 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2595 (1938). — [2]) Bull. Soc. chim. de France (5) **4**, 259 (1937).

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten verwendet der Verfasser eine Vergleichslösung des gleichen Barium- bzw. Bleisalzes, deren Prozentgehalt von demjenigen der zu untersuchenden Lösung so wenig wie möglich abweichen soll. Diese Lösung von bekanntem Gehalt wird titriert und unmittelbar darauf die zu untersuchende Lösung. Aus dem Vergleich des Verbrauches wird der Gehalt der Probe nach folgender Gleichung errechnet: $\% \text{ Ba} = \frac{y \cdot 100}{x}$; y ist das Volumen der Grahamsalzlösung, die 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung entspricht; x ist der Verbrauch für die Vergleichslösung. Für die Barium- und für die Bleibestimmung ist eine 0,2 n-Barium- bzw. Bleinitratlösung und eine 0,1 n-Grahamsalzlösung am besten geeignet. Kupfer, Zink und Magnesium stören; sind zwei der genannten Elemente anwesend, so verdoppeln sich die Fehler.

Die Titration wird in einem trockenen Erlenmeyerkolben derart durchgeführt, daß z. B. bei einem Verbrauch von 40 *ccm* 39,5 *ccm* rasch und die letzten 0,5 *ccm* tropfenweise unter Umrühren zugegeben werden.

H. Barber.

Für die Mikro-Silicatanalyse hat F. Hecht[1]) eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, in acht gesonderten Einwagen von je 10—20 *mg* eines Silicatminerals die 15 wichtigsten Bestandteile zu bestimmen.

Reagenzien: Destilliertes Wasser wird nochmals über Permanganat destilliert, in einem ausgedämpften Jenaer Kolben aufgefangen und aufbewahrt. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure p. a. von Merck oder Kahlbaum. Flußsäure wird einmal über Kaliumpermanganat, dann noch zweimal ohne Zusatz in einer Platinapparatur destilliert. Ammoniak wird frisch bereitet, indem Ammoniak aus einer Bombe in doppelt destilliertes Wasser in einem Platintiegel eingeleitet wird; das Gas wird zuerst durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet (Kühlen!).

Durchführung der Analyse. Kieselsäurebestimmung. 10 *mg* Substanz werden in einem Platintiegel mit 0,2 *g* reinster wasserfreier Soda überschichtet und im elektrischen Ofen langsam auf 1000° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Deckel mit heißem Wasser in den Tiegel abgespült und der Tiegel mit Wasser halb angefüllt. Nun wird ein Glasdeckel aufgesetzt, durch dessen Zentrum eine Capillare führt; die Capillare darf jedoch nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Durch die Capillare wird aus einem Entwicklungsapparat 1 Stde. lang Chlorwasserstoffgas, aus reinsten Reagenzien hergestellt, eingeleitet. Nachher werden der Deckel und die Capillare in den Tiegel abgespült; der mit einem Uhrglas bedeckte Tiegel wird auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wird das Uhrglas abgenommen, abgespült und die Lösung eingedampft. Zweimal wird mit konz. Salzsäure unter Zusatz von wenig Wasser (um Spritzen zu vermeiden) abgeraucht. Der Rückstand wird mit 5 *ccm* Salzsäure (1:3) auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen in einen zweiten Tiegel abgesaugt und die Kieselsäure dreimal mit je 0,5 *ccm* heißer Salzsäure (1:3) und dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem Wasser

[1]) Mikrochim. Acta 2, 188 (1937).

(jeweils 0,5 *ccm*) gewaschen. Tiegel und Filterstäbchen werden zuerst auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank erhitzt, mit 3 Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und im elektrischen Ofen bei 950° 3 Stdn. geglüht. Nach dem Wägen wird noch 1 Stde. geglüht und wieder gewogen. Nun wird zuerst mit 0,5 *ccm* Salpetersäure und 4 *ccm* Flußsäure und dann mit 0,1 *ccm* Schwefelsäure und wenig Flußsäure abgeraucht. Es wird zuerst über dem Bunsenbrenner und dann im Ofen bei 700° geglüht (bei zu hoher Temperatur sind die Alkalien flüchtig und man erhält zu hohe Kieselsäurewerte). Im Filtrat der ersten Kieselsäurefällung wird die restliche Kieselsäure ebenso wie im ersten Fall bestimmt.

Bestimmung von Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, MgO. Aufschluß und Trennung des Eisens, Aluminiums und Titans von Mangan, Calcium und Magnesium. In einem Platintiegel von 20 *ccm* Fassungsraum werden 10—20 *mg* der Untersuchungsprobe mit 0,5 *ccm* Wasser und 2 *ccm* Flußsäure ½ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man 0,2 *ccm* Schwefelsäure zu und dampft bis zur Volumkonstanz ein. Nun wird, ebenfalls auf dem Wasserbad, nochmals 1 *ccm* Flußsäure zugegeben und verdampft. Die Schwefelsäure wird vorsichtig abgeraucht, der Rückstand mit 1 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit 0,1 *ccm* Salzsäure versetzt; wenn eine Trübung unlöslicher Sulfate zurückbleibt, wird abfiltriert und mit heißem Wasser sechsmal gewaschen. Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel tropfenweise mit Ammoniak (1:3) bis zum Entstehen eines Niederschlages versetzt, der mit 1—2 Tropfen Salzsäure gelöst wird. Für je 10 *mg* Einwage setzt man 1,5—2 *ccm* 4%ige Oxinacetatlösung zu, erwärmt 5 Min. lang auf dem Wasserbad und fügt dann 1 Tropfen einer 70%igen Ammoniumacetatlösung und 5 Tropfen Ammoniak zu. Man beläßt noch 10 Min. auf dem nicht zu heißen Wasserbad und filtriert nach 10 Min. langem Abkühlen durch ein Porzellanfilter. Es wird sechsmal mit je 0,5 *ccm* heißem Wasser gewaschen.

Der Niederschlag enthält Eisen, Aluminium und Titan; das Filtrat, in dem sich Mangan, Calcium und Magnesium befinden, wird eingedampft.

Trennung des Eisens von Aluminium und Titan. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst (1:3); die Lösung wird unter Nachspülen mit heißer Salzsäure in einen Porzellantiegel übergesaugt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 1 *ccm* Königswasser behandelt. Nach der Reaktion wird das bedeckende Uhrglas mit Wasser abgespült und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Man stellt den Tiegel in einen größeren Tiegel, hält ein Uhrglas bereit und setzt 1 *ccm* Salpetersäure und 0,2 *ccm* Perhydrol zu. Dann legt man das Uhrglas auf und bringt beide ineinander gesetzte Tiegel aufs Wasserbad. Nach der Reaktion wird die Kugel abgespült, der kleine Tiegel sorgfältig außen abgespült und das Waschwasser aus dem äußeren Tiegel quantitativ in den kleinen Tiegel gebracht. Die Lösung wird eingedampft und zweimal mit Salzsäure (1:3) abgeraucht. Den Rückstand nimmt man mit 0,1 *ccm* Salzsäure und 2,5 *ccm* Wasser auf, versetzt mit 0,1—0,2 *g* Weinsäure, löst auf dem Wasserbad, kühlt ab und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein. Nach 10 Min. wird

Ammoniak zugegeben und weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ist die Eisensulfidfällung nicht deutlich abgesetzt, so wird noch Ammoniak zugefügt. Nach Beendigung der Fällung leitet man noch weitere 5 Min. Schwefelwasserstoff ein, spült das Einleitungsrohr gut ab und saugt die Lösung in einen mit Filterstäbchen gewogenen Tiegel über. Der Niederschlag wird fünfmal mit je 0,5 *ccm* einer frischen, auf das Zehnfache verdünnten tartrathaltigen Schwefelammoniumlösung gewaschen.

Bestimmung des Eisens. Der das Eisensulfid enthaltende Tiegel wird samt Filterstäbchen mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt. Nach Zugabe von 1 *ccm* Salzsäure (1:3) wird er auf das Wasserbad gebracht; nach einiger Zeit wird das Uhrglas abgenommen und abgespült, die Lösung eingedampft und mit 1 Tropfen Salpetersäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit 2—3 Tropfen Salzsäure (1:3) und 1 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung in einen gewogenen Filterbecher übergesaugt und mit heißem Wasser, das mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt ist, nachgespült. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zum Ausflocken des Eisenhydroxydes, löst in 1 Tropfen Salzsäure, fügt 0,25—1 *ccm* 4%ige Oxinacetatlösung zu, erwärmt 5 Min. auf dem Wasserbad und versetzt mit 0,5 *ccm* der 70%igen Ammoniumacetatlösung sowie mit 1—2 Tropfen Ammoniak. Darauf erwärmt man 15 Min. auf dem Wasserbad, läßt dann kurz abkühlen, filtriert und wäscht mit warmem Wasser. Das Eisenoxin wird bei 110—130° getrocknet.

Trennung und Bestimmung von Aluminium und Titan. Das ammoniakalisch gemachte Filtrat der Eisenfällung wird auf dem Wasserbad kurz erwärmt und unter Umschütteln tropfenweise mit 1,5—2 *ccm* der Oxinacetatlösung versetzt. Nach beendeter Fällung macht man stark ammoniakalisch, um unverbrauchtes Oxin zu lösen, schüttelt und läßt den Niederschlag auf dem Wasserbad ausflocken. Nach 10 Min. wird durch das mitgewogene Stäbchen abfiltriert und bis zur Farblosigkeit und dann noch dreimal mit warmem Wasser gewaschen. Der Tiegel mit Filter und Niederschlag wird bei 130° getrocknet. Die Auswage ergibt Aluminium- und Titanoxin. Ist im Rückstand überschüssiges Oxin enthalten, so muß bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Der Niederschlag wird mit 1 *ccm* Eisessig gelöst und mit Eisessig in einen Platintiegel gespült, die Lösung eingedampft und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Der Rückstand wird mit Oxalsäure überschichtet und über ganz kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Wenn das Oxin abgeraucht ist, wird schwach geglüht. Der Rückstand wird mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, darauf wird die Schmelze in wenig Wasser gelöst (nötigenfalls sind 0,2 *ccm* Salzsäure zuzusetzen). Aluminium und Titan werden in der Wärme mit Ammoniak gefällt, mittels eines Platinfilterstäbchens filtriert und mit 5%iger, schwach ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung gewaschen. Der Niederschlag wird in 1,5 *ccm* 4 n-Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einen mit Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt und mit gleich starker Schwefelsäure nachgespült. Nun wird mit 1 *ccm* 5%iger wäßriger Kupferron-

lösung gefällt. Das Filtrat wird durch das Platinfilter abfiltriert, der Rückstand sechsmal mit 0,5 *ccm* einer 0,5%igen Kupferronlösung nachgewaschen, der Tiegel mit Rückstand erst auf dem Wasserbad, dann bei 110° getrocknet und endlich bei 1000° geglüht. Die Auswage ist TiO_2.

Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium. Das Filtrat des Eisen, Aluminium und Titan enthaltenden Niederschlages wird zur Trockne verdampft und im bedeckten Porzellantiegel mit 2 *ccm* Königswasser zur Zerstörung der Ammoniumsalze und Oxydation des Oxins behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Uhrglas abgespült, die Lösung eingedampft, der Rückstand viermal mit Salpetersäure (1:1) abgeraucht und geglüht. Nun wird mit 0,1 *ccm* Salzsäure und 2 *ccm* Wasser aufgenommen, mit kohlensäurefreiem Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht und mit einigen Tropfen frisch aus kohlensäurefreiem Ammoniak bereitetem Schwefelammonium das Mangansulfid ausgefällt. Der Niederschlag wird bis zum Ausflocken auf dem Wasserbad erwärmt, mit Hilfe eines Porzellanfilters abfiltriert und mit zehnfach verdünntem Schwefelammonium gewaschen. Das Filtrat wird aufbewahrt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gesaugt und nochmals mit Schwefelammonium gefällt. Das zweite Filtrat wird mit dem ersten vereinigt. Das Mangansulfid wird mit einigen Tropfen Salzsäure (1:3) gelöst, eingedampft, der Rückstand in 0,1 *ccm* Salzsäure und 1 *ccm* Wasser aufgenommen, kurz erwärmt und in einen mit Filterstäbchen gewogenen Tiegel übergesaugt. Man fügt 0,3 *ccm* Bromwasser zu, macht stark ammoniakalisch, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbad. Während der Reaktion muß der Geruch nach Ammoniak kräftig bleiben, sonst ist noch etwas davon zuzusetzen. Nun wird der kaum sichtbare Niederschlag mittels des Platinfilters abfiltriert, fünfmal mit je 0,5 *ccm* heißem Wasser gewaschen und nach Vortrocknen des Tiegels mit Filterstäbchen bei 1000° geglüht: Auswage Mn_3O_4.

Trennung und Bestimmung von Calcium und Magnesium. Die Filtrate vom Mangansulfid werden mit Salzsäure (1:3) versetzt und im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung wird zur Trockne eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 0,2 *ccm* Salzsäure und 1,5 *ccm* Wasser auf, versetzt mit 0,3 *ccm* kalt gesättigter Oxalsäurelösung und tropfenweise mit Ammoniak (1:10) bis zum schwachen Ammoniakgeruch. Nach 4 Stdn. wird filtriert und mit 0,4%iger Ammoniumoxalatlösung gewaschen. Das Filtrat wird aufbewahrt, der Niederschlag in wenig Salzsäure (1:3) gelöst und die Lösung mit warmem Wasser und einem Tropfen Salzsäure in einen bei 110° gewichtskonstanten Filterbecher gesaugt. Hier wird wieder gefällt, nach 4 Stdn. abfiltriert, mit 0,4%iger Ammoniumoxalatlösung und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und als Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) gewogen. Das Filtrat der Trennung wird eingedampft, mit 2 *ccm* Königswasser abgeraucht, befeuchtet und wieder eingedampft. Nach ½stündigem Stehen auf dem Wasserbad wird im Trockenschrank unter allmählichem Erhitzen

auf 200° die Oxalsäure abgeraucht. Man löst den Rückstand in wenig Königswasser, dampft nach der Reaktion ein, fügt 0,2 *ccm* Salzsäure, 0,5 *ccm* Wasser und dann einen leichten Überschuß von Ammoniak zu. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad saugt man in einen gewogenen Filterbecher über und setzt 0,5—1 *ccm* 3%ige alkoholische Oxinlösung zu. Man erwärmt bis auf 50°. Das Magnesiumoxinat scheidet sich ab und nach dem völligen Erkalten der Lösung wird filtriert, zweimal mit 2%igem Ammoniak, einmal mit Alkohol, noch einmal mit verdünntem Ammoniak und abermals mit Alkohol gewaschen. Der Filterbecher wird bei 105° getrocknet. Auswage: $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2\,H_2O$.

Bestimmung von H_2O^-.[1]) 10—20 *mg* der Probe werden in einen Porzellantiegel von 1 *ccm* Fassungsvermögen eingewogen. Man erwärmt 2 Stdn. im Trockenschrank bei 110°, läßt auf dem Block abkühlen und stellt nach 10 Min. in die Waage. Nach weiteren 10 Min. stellt man auf die Schale und setzt auch das Tarageфäß auf. Nach abermals 10 Min. wird gewogen. Auf gleiche Art wird nochmals gewogen.

Bestimmung von H_2O^+. Auf die frühere ausführliche Arbeit von F. Hecht[2]) über diese Methoden sei hier verwiesen.

Bestimmung der Phosphorsäure. Die zur Bestimmung von H_2O^- verwendete Einwage wird möglichst quantitativ in einen Platintiegel gebracht; dann raucht man mit 0,5 *ccm* Salpetersäure und 4 *ccm* Flußsäure ab, dampft den Rückstand viermal mit Salpetersäure ein und löst in 0,25 *ccm* Salpetersäure und 2 *ccm* Wasser. Die Lösung wird in einen bei 450° konstant getrockneten Porzellantiegel übergesaugt, wobei mit schwach salpetersaurem Wasser nachgewaschen wird; dann wird das Volumen auf 4 *ccm* gebracht und auf einem Aluminiumblock bei 70° mit 1 *ccm* Ammoniummolybdatreagens nach Biltz[3]) gefällt. Man erwärmt den bedeckten Tiegel 3 Stdn. weiter, filtriert nach halbtägigem Stehen die Flüssigkeit ab und wäscht mit der von Biltz[3]) angegebenen Waschflüssigkeit. Der Tiegel mit Filterstäbchen wird vorgetrocknet und im elektrischen Ofen bei 450° erhitzt, bis sich der Niederschlag blaugrün färbt. Auswage: $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$.

Bestimmung des Gesamtschwefels. 20 *mg* der Probe werden mit der fünfzehnfachen Menge einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumnitrat (3:2) vermengt und in einem bedeckten Platintiegel durch allmähliches Erhitzen auf 800° im elektrischen Ofen aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird auf dem Wasserbad mit 15 *ccm* Wasser ausgelaugt und die Lösung durch ein Platinfilter in einen hohen, etwa 40 *ccm* fassenden Porzellantiegel gesaugt. Der Rückstand wird sechsmal mit je 0,5—1 *ccm* 2%iger Sodalösung gewaschen. Die Lösung wird durch Überleiten von Salzsäuregas angesäuert, auf dem Wasserbad erwärmt und dann zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird viermal mit je 1,5 *ccm* Wasser und 1,5 *ccm* Salzsäure abgeraucht und schließlich mit 3 *ccm* Salzsäure

[1]) H_2O^- = „hygroskopisches" Wasser, unter 110° flüchtig. H_2O^+ = chemisch gebundenes Wasser, über 110° flüchtig. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 115, 344 (1938/39). — [3]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 189 (1930).

(1:6) aufgenommen, bis sich das Natriumchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst hat. Hierauf wird durch ein Platinfilter in einen mit einem anderen Platinfilter gewogenen Platintiegel filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeengt, mit 1 *ccm* siedender 2 n-Bariumchloridlösung in der Hitze gefällt und im bedeckten Tiegel über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag filtriert man, wäscht viermal mit 0,5 *ccm* warmem Wasser, trocknet vor und glüht bei 800°. Der Sulfatgehalt der Soda-Salpetermischung und der 2%igen Sodalösung ist durch Blindproben festzustellen. Die Bestimmung muß auf einem elektrischen Wasserbad durchgeführt werden; während der Bestimmung darf im Arbeitsraum keine Gasflamme brennen, da sonst falsche Werte zu gewärtigen sind.

Bestimmung der Alkalien. In einem Platintiegel werden 20 *mg* der Probe mit 0,2 *ccm* Schwefelsäure und zunächst mit 4 *ccm* Flußsäure (dann nochmals mit 1 *ccm* Flußsäure) abgeraucht. Man löst in 2 *ccm* heißem Wasser und filtriert durch ein Platinfilter in eine Platinschale von 8 *cm* Durchmesser, in der sich Kalkmilch (aus 0,15 *g* frisch geglühtem Calciumoxyd) und 10 *ccm* Wasser befinden. Die auf ein Drittel eingeengte Lösung wird durch ein Platinfilter in einen 25 *ccm* fassenden Platintiegel abfiltriert und der Rückstand mit heißem Wasser gründlich aufgeschlämmt. Das Calcium wird mit frisch aus festem Ammoniumcarbonat bereiteter Ammoniumcarbonatlösung in dem bedeckten Platintiegel ausgefällt und bis zur Kohlensäureentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Absitzen wird vom Calciumcarbonat in einen anderen Tiegel abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Im bedeckten Tiegel erwärmt man bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, dampft ein und raucht die Ammoniumsalze vorsichtig ab. Nach Abspülen des Deckels werden 0,05 *ccm* Ammoniak und 1 *ccm* frische, kalt gesättigte Ammoniumoxalatlösung zugefügt. Nach 3 Stdn. filtriert man durch ein Platinfilterstäbchen in einen anderen Tiegel, wäscht mehrmals mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung, dampft ein, glüht schwach zur Entfernung der Ammoniumsalze, nimmt den Rückstand mit 2 *ccm* kaltem Wasser auf und saugt in einen nicht gewogenen Platintiegel über. Nach Zusatz von 0,1 *ccm* Schwefelsäure wird eingedampft, auf dem Block die Schwefelsäure abgeraucht und der Tiegel ½ Stde. bei 700° geglüht. Der Rückstand wird in 2 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung in einen gewogenen Platintiegel übergesaugt und eingedampft. Bei 700° wird bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Auswage ergibt die Summe von Natrium- und Kaliumsulfat.

Nach dem Wägen löst man in heißem Wasser und saugt in einen bei 110° samt Filter auf der gewöhnlichen Waage gewogenen Porzellantiegel über. Man engt auf 1 *ccm* ein und setzt für je 1 *mg* Natrium (aus der Summe unter der Annahme berechnet, daß nur Natriumsulfat vorliegt) 12 *ccm* Magnesiumuranylacetatreagens zu. Der sich langsam bildende Niederschlag wird am nächsten Tag abfiltriert, zweimal mit 0,5 *ccm* Reagens und viermal mit 0,5 *ccm* Alkohol gewaschen, 1 Stde. bei 110° getrocknet und auf der Makrowaage gewogen. Das mit 0,015 multiplizierte Gewicht des Niederschlages gibt annähernd Natrium (Na) an. Nun löst man in

Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbad, saugt in einen gewogenen Filterbecher über und spült mit verdünnter Salzsäure nach. Hierauf dampft man ein und nimmt mit 1 *ccm* Wasser auf. Nach Abkühlen wird mit der aus der vorigen Wägung zu berechnenden Reagensmenge (für 1 *mg* Natrium 12 *ccm* Reagens) gefällt. Größere Mengen als 0,5 *mg* kann man nicht im Filterbecher bestimmen, man muß vielmehr einen Porzellantiegel verwenden. Am nächsten Tag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Auswage wird mit 0,015 multipliziert und ergibt den Natriumwert.

Das angegebene Verfahren zur Bestimmung des FeO-Gehaltes erscheint nach mündlicher Mitteilung des Autors durch die von M. Shioiri und S. Mitui[1]) angegebene Methode überholt.

Bestimmung der Kohlensäure. Diese Bestimmung erfolgt nach den Angaben von W. Reich-Rohrwig[2]). H. Barber.

Über die quantitative Mikro-Mineralanalyse und ihre Ergebnisse berichtet F. Hecht[3]) in einem Sammelreferat, das die Fortschritte der Mikrogravimetrie zum Gegenstand hat, mit den ersten Versuchen der Analyse kleiner Mineralmengen beginnt und einen Überblick über den derzeitigen Stand der Untersuchungen gestattet. H. Barber.

Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Über den mikrochemischen Nachweis des Kupfer-Kations mit Ammoniak, mit Weinsäure und Glucose, mit Kaliumferrocyanid und mit Kaliumferrocyanid in Gegenwart von Ammoniak wird von S. Augusti[4]) berichtet. Die bekannte Tatsache, daß Kupferlösungen bei Zusatz von Ammoniak einen blaugrünen Niederschlag geben, der sich im Überschuß mit intensiv blauer Farbe löst, kann zu einem Nachweis für sehr kleine Kupfermengen verwendet werden. Die Prüfung wird so ausgeführt, daß ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Ammoniak versetzt wird. Bei Anwesenheit von Kupfer entsteht eine Blaufärbung. Auf diese Weise können bis zu 15 γ Kupfer nachgewiesen werden. Bei sehr verdünnten Kupferlösungen empfiehlt es sich, die Probelösung auf einem Uhrglas zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit Ammoniak zu versetzen, wobei sich die Empfindlichkeit auf 7,5 γ erhöht. Noch empfindlicher wird der Nachweis, wenn man ein Flöckchen weißer Baumwolle in die ammoniakalische Lösung taucht. Es nimmt dann je nach der vorhandenen Kupfermenge eine blaue bis grüne Farbe an. Durch diese Ausführungsart können noch 3 γ Kupfer nachgewiesen werden.

Der Nachweis mit Weinsäure und Glucose wird entsprechend dem Makronachweis von D. Schenk[5]) wie folgt ausgeführt: In die ausgeschliffene Vertiefung eines Objektträgers werden ein Tropfen der Probe und ein Tropfen alkalischer Kalium-Natrium-Tartratlösung gebracht und hierauf mit zwei Tropfen einer 1%igen Glucoselösung versetzt. Jetzt wird

[1]) Mikrochim. Acta 3, 291 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. 95, 315 (1933). — [3]) Mikrochim. Acta 2, 120 (1937). — [4]) Mikrochemie 22, 329 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. 58, 122 (1919).

einige Minuten auf einem kochenden Wasserbad erwärmt, wobei sich ein mehr oder weniger intensiv rot gefärbter Niederschlag von Kupferoxydul zeigt. Die Reaktion ermöglicht den Nachweis von Kupfer bis zu Mengen von 3 γ.

Die Prüfung mit Kaliumferrocyanid wird so durchgeführt, daß man in einen Tropfen der Probe, der sich auf einer Porzellanplatte befindet, ein sehr kleines Stückchen Kaliumferrocyanid bringt. Wenn Kupfer anwesend ist, bildet sich ein rotbrauner Niederschlag oder ein rostfarbener Ring um das Körnchen, je nach der vorhandenen Kupfermenge. 1,5 γ Kupfer kann man mit dieser Reaktion noch erfassen.

Soll der Nachweis mit Kaliumferrocyanid und Ammoniak ausgeführt werden, bringt man auf einem Objektträger zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung einen Tropfen Ammoniak und ein Körnchen Kaliumferrocyanid. Nach einigen Minuten erkennt man im Mikroskop bei Anwesenheit von Kupfer die charakteristischen gelben Krystalle von Kupfer-Ammonium-Ferrocyanid. Mit einer Erfassungsgrenze von 0,15 γ ist dies die empfindlichste unter den angegebenen Reaktionen.

Ein Mikronachweis für Niob und Tantal mit Hilfe von Phenylarsinsäure, die als Reagens auf Zirkon und Zinn schon länger bekannt ist, wird von I. P. Alimarin und B. I. Fried[1]) beschrieben. Zur Ausführung der Reaktion wird ein Tropfen der weinsauren Lösung der Erdsäuren in einem kleinen Reagensglas mit 0,1 *ccm* 20%iger Weinsäure und 1 *ccm* Salzsäure (D 1,12) zum Sieden erhitzt, worauf 2 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Lösung von Phenylarsinsäure zugesetzt werden. Bei Gegenwart von Tantal entsteht sofort, wenn nur Niob anwesend ist, nach einigen Minuten ein weißer, in Ammoniak löslicher und durch Säure wieder ausfällbarer Niederschlag. Bei sehr geringen Mengen empfiehlt sich die Beobachtung der Trübung im konvergierenden Lichtstrahlenbündel. In weinsaurer Lösung geben außerdem Zirkon, Hafnium und Zinn ähnliche Reaktion (Zinn kann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden). Die entsprechende Titanverbindung ist in 2—3 n-Salzsäure löslich, stört daher erst in großem Überschuß. Fluor-Ionen verhindern durch Komplexbildung die Fällung. Der Vorteil der beschriebenen Reaktion gegenüber der „weinsauren Hydrolyse" von W. R. Schoeller[2]) mit einer Erfassungsgrenze von 30 γ Pentoxyd in 1 *ccm* liegt in der höheren Empfindlichkeit (2 γ im Kubikzentimeter) und dem günstigeren Grenzverhältnis zu Titan von 1:10, gegenüber 1:5.

Zum Nachweis von Niob und Tantal in Mineralen wird die fein zerkleinerte Probe mit der 10fachen Menge Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in 20%iger Weinsäurelösung aufgenommen und ohne die Kieselsäure zu filtrieren mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Filtrieren wird der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat weggekocht und so viel Salzsäure zugefügt, daß eine 2—3 n-Lösung entsteht. Nach reichlichem Zusatz von wäßrigem Reagens zur heißen Lösung zeigt sich bei Anwesenheit der Erdsäuren eine Trübung. Um sich zu versichern,

[1]) Mikrochemie **23**, 17 (1937). — [2]) Analyst **54**, 453 (1929); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 252, 255 (1934).

daß der Niederschlag weder Zirkon noch Titan enthält, filtriert man ihn ab, verglüht und schließt mit Kaliumpyrosulfat auf. Nach Aufnehmen der Schmelze in 10%iger Schwefelsäure, die 1—2 *ccm* Perhydrol enthält, wird ein 10facher Überschuß von Natriumphosphat zugegeben. Es darf sich weder eine intensive Orangefärbung (Ti), noch eine Fällung (Zr) zeigen.

Minerale, die Zirkon und Titan enthalten, werden ebenso aufgeschlossen, aber die Schmelze wird in 5%iger Pyrogallollösung gelöst, wobei Eisen, Zirkon und Titan lösliche Pyrogallate bilden, während Niob als brauner und Tantal als gelber Niederschlag größtenteils ungelöst bleiben. Nun wird die Pyrogallollösung zur Neutralisation der Schwefelsäure mit einem deutlichen Überschuß an Ammoniak erwärmt, wobei der Niederschlag in Lösung geht und die Flüssigkeit heller erscheint. Beim darauffolgenden Ansäuern mit Salzsäure (es soll eine annähernd n-Lösung entstehen) und Erhitzen zum Sieden flocken Niob und Tantal als dunkelbrauner Niederschlag wieder aus, der nach Filtrieren und Nachwaschen mit 1%iger salzsaurer Pyrogallollösung im Porzellantiegel verglüht wird. Nur bei ausgesprochenen Titanmineralen ist eine mehrmalige Trennung nötig. Die geglühten Oxyde werden mit Pyrosulfat aufgeschlossen und die Erdsäuren wie oben beschrieben nachgewiesen.

Silicate werden mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand wird in 20%iger Weinsäurelösung aufgenommen. Der ungelöste Anteil wird abfiltriert und mit Pyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in 20%iger Weinsäure gelöst und die Lösung mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die Schwermetalle werden mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und filtriert; der überschüssige Schwefelwasserstoff im Filtrat wird weggekocht. Die Lösung wird noch heiß mit Salzsäure und 25 *ccm* der Reagenslösung versetzt. Eine entstehende Trübung zeigt Niob und Tantal an. Bei Anwesenheit von Zirkon und mehr als 0,5% Titan müssen diese Ionen wie oben beschrieben mit Pyrogallol entfernt werden.

Sollen Niob und Tantal in Stählen nachgewiesen werden, so wird die Probe in Form von Spänen in Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe von Salpeter zur Trockne verdampft. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, geglüht und wie eine Mineralprobe weiter untersucht.

In Mineralen, die reich an Niob und Tantal sind, gelang der Nachweis in Proben von 0,5—1 *mg*, während von anderen Mineralproben 0,5—1 *g* verwendet werden mußten. Die Phenylarsinsäure kann nach C. S. Palmer und R. Adams[1]) hergestellt werden.

Als neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse bringt A. Martini[2]) einige Vorschläge zur Erkennung verschiedener Kationen unter Verwendung des Mikroskopes.

Da die Identifizierung der einzelnen Alkalimetalle mit Hilfe von Blei- und Kupfernitrit bzw. Platinchlorid nicht eindeutig gelingt, einige andere bekannte Reaktionen aber nur bei Beherrschung der mikrochemischen Technik ausführbar sind, arbeitete der Verfasser zum Nachweis von

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 1361 (1922). — [2]) Mikrochemie **23**, 159 (1937).

Rubidium und Caesium folgende Methode aus: Zu einem Tropfen der Lösung bringt man je einen kleinen Tropfen 20%iger Natriumbromidlösung und 20%iger Rhodiumchloridlösung. An der Oberfläche bildet sich ein irisierendes Häutchen. Im Mikroskop erkennt man kleine glänzende und stark brechende Oktaederkrystalle von gelblich weißer Farbe, die langsam an Größe zunehmen. Bei Verdünnungen 1:100 bis 1:1000 vollzieht sich die Reaktion deutlich, während es bei größeren Verdünnungen ratsam ist, die Probe nach der vom Verfasser in einer früheren Arbeit vorgeschlagenen Kollodium-Methode vorzubehandeln, oder über einer kleinen Alkoholflamme völlig einzudampfen und den Rückstand zu prüfen. Die Methode erlaubt die Unterscheidung von Rubidium und Caesium von den anderen Alkalimetallen mit einer Erfassungsgrenze von 0,1 γ.

Eine neue spezifische Reaktion für das Ammonium-Ion wird durch dessen Verhalten gegenüber Pikrolonsäure ermöglicht. Man bringt 1 Tropfen der Ammoniumchloridlösung auf einen Objektträger, fügt 1 Tropfen Reagens, das wie zur Erkennung der Alkaloide bereitet und im Verhältnis 1:2 verdünnt wird, zu und erwärmt langsam. Unter dem Mikroskop zeigen sich zuerst am Rand, dann in der Mitte gelbe, stark glänzende, längliche Prismen von halbmetallischem Aussehen. Unter dem Polarisationsmikroskop nimmt man ausgeprägten Dichroismus, starke Brechung und schräge Auslöschung mit Winkeln zwischen 25^0 und 45^0 wahr. Die Krystalle gehören also dem triklinen System an. Durch direkte Prüfung sind 10 γ, durch Eindampfen oder das Kollodium-Verfahren sogar noch Mengen bis zu 1 γ erfaßbar. Da die Alkalien mit Pikrolonsäure nicht reagieren, kann durch diese Reaktion das Ammonium von ihnen unterschieden werden. Von anderen störenden Kationen können die Ammoniumsalze vor der Prüfung durch Sublimation getrennt werden.

Zum Nachweis von Kupfer eignet sich die Bildung von bernsteinsaurem Kupfer-Ammonium bei Zugabe von 1 Tropfen gesättigter Bernsteinsäurelösung und etwas Ammoniak zu 1 Tropfen der Kupferlösung. Unter dem Mikroskop werden feine längliche Prismen von grüner Farbe sichtbar, die einzeln oder in Sternform, gerade oder leicht gebogen auftreten. Ohne Zusatz von Ammoniak findet die Reaktion nicht statt. Die Identifizierung der Verbindung erfolgte in einem Makroversuch durch Erwärmen des getrockneten Niederschlages und Nachweis des entweichenden Ammoniaks. Werden an Stelle von Ammoniak Amine (Methylamin, Dimethylamin, Benzylamin, Phenylamin) zugesetzt, so bilden sich ebenfalls grüne Krystalle vom gleichen Typus. Durch diese Reaktion kann man, gegebenenfalls unter Anwendung des Kollodium-Verfahrens, bis zu 0,1 γ Kupfer nachweisen. Edith Kroupa.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zucker. Über die Anwendung einiger Mikroorganismen zur Trennung von Zuckern berichten V. J. Harding und Th. F.

Nicholson[1]). Die Zucker müssen dabei in verdünnten Lösungen vorhanden sein, und zwar sollen die Konzentrationen etwa 10—20 *mg*-% betragen. Von den verschiedenen Mikroorganismen erwiesen sich als brauchbar: Proteus vulgaris, Monilia krusei, Saccharomyces marxianus und Monilia tropicalis. Proteus vulgaris ist auch besonders geeignet zur Bestimmung der Glucose in Blutfiltraten nach Folin-Wu und in Urinfiltraten nach Behandlung des Urins mit Schwefelsäure und Lloyds Reagens sowie auch nach Behandlung des Urins mit Quecksilbersulfat und Bariumcarbonat. Dieser Mikroorganismus entfernt nur Glucose und greift Fructose, Mannose, Maltose, Lactose, Rohrzucker, Arabinose und Xylose nicht an, verhält sich aber wechselnd gegenüber Galactose. Die verwendeten Kulturen wurden zuerst 24 Stdn. in neutraler 2%iger Glucose-Bouillon bei 38° gehalten, dann wieder auf 2%igem, neutralem Glucose-Agar 24—36 Stdn. bei 38° gezüchtet. Zur Reinigung schwemmt man die Kulturen mit destilliertem Wasser ab, zentrifugiert sie in einer Zentrifuge mit 3500—4000 Umdrehungen in der Minute und wiederholt das Zentrifugieren einige Male mit reinem destillierten Wasser. Von den gewaschenen Keimen macht man sich eine 50%ige Aufschwemmung. Eine solche Aufschwemmung läßt sich bei 4° etwa 4 Tage aufbewahren, und es entfernen 1,5 ccm der Suspension die Glucose in 10 ccm neutraler Zuckerlösung bei 38° in 30 Min. Monilia krusei, Saccharomyces marxianus und Monilia tropicalis wurden ebenso auf Glucose-Agar gezüchtet, doch kamen hier Nährböden mit einem p_H-Wert von 5,5 zur Anwendung. Von diesen Mikroorganismen entfernt Monilia krusei Glucose, Fructose und Mannose, ohne die anderen genannten Zuckerarten anzugreifen, während Saccharomyces marxianus Glucose, Fructose, Mannose, Rohrzucker und Galactose vergärt; Monilia tropicalis vergärt dagegen Glucose, Fructose, Mannose und Maltose, greift jedoch Galactose nur teilweise und Rohrzucker fast gar nicht an.

Zur Analyse einer Mischung von Glucose, Fructose und Rohrzucker entfernt man die Glucose durch Proteus vulgaris, dann die Fructose durch Monilia krusei und bestimmt den Rohrzucker nach der Hydrolyse mit Salzsäure oder nach Neutralisation der hydrolysierten Lösung durch Vergärung der gebildeten Glucose mit Proteus vulgaris.

Zur Bestimmung der Maltose in einem Gemisch mit Monosacchariden vergärt man die letzteren mit Saccharomyces marxianus und dann die Maltose mit Monilia tropicalis.

Bäckerei- und Bierhefen sind zu derartigen Trennungen weniger geeignet, da ihr Gärvermögen sehr von dem Alter der Kulturen abhängig ist.

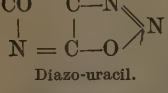
In einer weiteren Arbeit macht Th. F. Nicholson[2]) darauf aufmerksam, daß Micrococcus tetragenus aus Glucose, Fructose und Galactose Säure bildet, jedoch Mannose, Lactose und Saccharose von diesem Mikroorganismus nicht angegriffen werden. Mit ihm kann man Fructose und Mannose nebeneinander bestimmen. Wie die Versuche zeigten, wird

[1]) Biochemical Journ. **27**, 1082 (1933). — [2]) Biochemical Journ. **30**, 1804 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4273 (1937).

Galactose bei 37° in 72 Stdn. kaum angegriffen, und unter den üblichen Arbeitsbedingungen, d. h. bei einer Einwirkung von 30 Min. bei 37°, konnte überhaupt keine Einwirkung beobachtet werden. Somit läßt sich das Schema zur Bestimmung von Glucose, Fructose und Mannose durch Mikroorganismen in Urin- und Blutfiltraten erweitern.

Die von Y. Nakashima und K. Maruoka[1]) vorgeschlagene Reaktion zur Bestimmung von Harnstoff in Blutserum benutzt J. H. Foulger[2]) als Farbreaktion für Hexosen. Als Reagens dient eine durch Kochen erhaltene Lösung von 40 g Harnstoff und 2 g Zinnchlorür in Schwefelsäure von 40 Vol.-%, die mit dieser auf 100 *ccm* aufgefüllt wird. Von diesem Reagens mischt man 3 *ccm* mit 0,5 *ccm* der Zuckerlösung und erhält die Mischung 45 Sek. in lebhaftem Kochen. Dabei geben Ketohexosen eine grünblaue Färbung, die beim Abkühlen intensiv blau bis blauviolett wird. Aldohexosen färben die Mischung dabei gelb bis olivgrün; bei längerem Kochen wird die Färbung amethystfarben. Furfurol und Pentosen geben nur eine Gelbfärbung. Durch diese Reaktion lassen sich 0,02—0,04 *mg* Fructose und 0,5 *mg* Glucose, Mannose und Galactose in 3,5 *ccm* Reaktionsgemisch nachweisen. Als zweites Reagens gibt Foulger eine Lösung von 25 *g* Guanidin ebenfalls in Schwefelsäure von 40 Vol.-% an, die nach dem Auffüllen auf 100 *ccm* kalt mit Zinnchlorür gesättigt wird. Bei einer Kochdauer von 1 Min. und Anwendung von 3 *ccm* des Reagenses und 0,5 *ccm* der Zuckerlösung gibt dabei Fructose eine rote Färbung, Mannose ebenfalls eine ähnliche, jedoch hellere und mehr gelbliche Rötung, Glucose färbt das Gemisch blaurot und Galactose gibt eine Färbung, die zwischen der von Glucose und der von Fructose erzeugten liegt. Furfurol und Pentosen geben auch hier nur Gelbfärbung. Mit diesem zweiten Reagens läßt sich noch 0,1 *mg* der genannten Kohlenhydrate in 3,5 *ccm* Reaktionsgemisch nachweisen.

Eine neue Farbreaktion für Saccharose beschreibt H. W. Raybin[3]). Man löst 50 *mg* Saccharose in 5 *ccm* 0,05 n-Lauge und schüttelt die Lösung in einem mit einem Stopfen verschlossenen Reagensglas mit 7—10 *mg* Diazo-uracil bis zur Lösung des letzteren. Dabei entwickelt sich binnen 5 Min. in der Kälte eine blaugrüne Färbung. In dieser Lösung ruft Magnesium-Ion einen beständigen blauen Niederschlag hervor. Verschiedene Mono-, Di- und Polysaccharide sowie mehrwertige Alkohole und Carbonylverbindungen geben keine oder nur eine braune Färbung.



Diazo-uracil.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Fructose in Gegenwart von Glucose gibt F. Fischl[4]) bekannt. Mit der Methode kann man 1 *mg* Fructose neben 49 *mg* Glucose nachweisen oder bestimmen. Zur Ausführung versetzt man 10 *ccm* der neutralen 0,5%igen Zuckerlösung in einem Kolben mit langem Hals, durch welchen ein Thermometer in die Lösung eintaucht, mit 30 *ccm* des Ofnerschen

[1]) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **143**, 318 (1924); vgl. diese Ztschrft. **69**, 255 (1926). — [2]) Journ. of biol. Chem. **99**, 207 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2603 (1933). — [4]) Chim. et Ind. 12. Congr. Paris, S. 1123 (1933).

Kupferreagenses[1]), bestehend aus einer Lösung von 50 *g* krystallisiertem Kupfersulfat, 10 *g* Natriumcarbonat, 300 *g* Seignettesalz, 50 *g* krystallisiertem, sekundärem Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12 H_2O$) und Wasser zu 1 *l*. Die Mischung stellt man in ein Wasserbad, welches man vorher auf 62° erwärmt hat, und hält sie genau 5 Min. auf 60°. Scheidet sich dabei rotes Kupferoxydul ab, so ist die Anwesenheit von Fructose erwiesen. Zu deren quantitativer Bestimmung kühlt man die Mischung schnell ab, fügt ohne umzuschwenken etwa 15 *ccm* n-Salzsäure [42 *ccm* Salzsäure (D 1,19) mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt] hinzu und dann sofort zur Lösung des Niederschlages einen Überschuß einer 0,013 n-Jodlösung (n/77), schwenkt gut um und läßt die Jodlösung genau 2 Min. einwirken. Dann setzt man Stärkelösung hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* der 0,013 n-Jodlösung entsprechen 5 *mg* Fructose.

In seiner früheren Arbeit gebraucht Fischl[1]) eine 0,009 n (n/110)-Jodlösung und zur Rücktitration eine ebensolche Thiosulfatlösung. Von der 0,009 n-Jodlösung entspricht nach den Angaben 1 *ccm* genau 1 *mg* Fructose.

Um die Einwirkung verschiedener Konservierungsmittel auf die Bestimmung von Rohrzucker durch Invertase zu prüfen, haben Ch. F. Poe, Mary Cooley und N. F. Witt[2]) verschiedene Versuche ausgeführt. Die Wirkung von Invertase trat am besten bei einem p_H-Wert der Zuckerlösung von 4,5—5 ein; dieser Wert wurde durch Zugabe von Essigsäure oder Lauge erreicht. Nach Zugabe der Invertase wurde die Lösung bei 25° C gehalten. Vor der Zugabe und nach Beendigung der Inversion wurde die Lösung im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Geprüft wurde die Einwirkung folgender Konservierungsmittel: Formaldehyd, Natriumbisulfit, Borsäure, Borax, Natriumsalicylat und Natriumbenzoat. Die Versuche zeigen, daß die genannten Konservierungsmittel, wenn sie unter 0,25% in den Nahrungsmitteln vorkommen, keinen Einfluß auf die Bestimmung des Rohrzuckers durch Invertase ausüben.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel.

Baumaterialien. Über die Kohlensäure in der Kalkprüfung haben H. Hecht, M. Pulfrich und W. Hornke[3]) Untersuchungen angestellt. Es sollten Erkenntnisse über das System Kalk-Kohlensäure gesammelt werden, die es ermöglichen, ein Prüfverfahren zu entwickeln, das dem Kalk mehr gerecht wird als die Festigkeitsprüfung nach den Leitsätzen, welche in Deutschland 1927 für die Prüfung von Baukalken aufgestellt worden sind. Zunächst wurden in einer großen Serie von Vorversuchen die für die Kohlensäureerhärtung geeignete Prüfkörperform,

[1]) F. Fischl, Chem. Ztg. 57, 393 (1933); vgl. diese Ztschrft. 101, 236 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 309 (1933). — [3]) Tonind.-Ztg. 61, 477 (1937).

das günstigste Mischverhältnis, der richtige Magerungssand und die zweckmäßigste Formungsart ermittelt. Weiterhin wurde der Einfluß von Kohlensäure, Feuchtigkeit und Temperatur in ihrem Zusammenwirken festgestellt.

Fußend auf den durch die Vorversuche gesammelten Kenntnissen wurde folgendes Verfahren entwickelt: 200 *g* des zu prüfenden Kalkes und 1000 *g* Zementnormensand werden nach Zugabe von 8% Wasser auf dem Steinbrück-Schmelzer-Mörtelmischer mit 60 Umdrehungen der Mischerschale durchgearbeitet. Als Prüfkörper dienen Zylinder von 35 *mm* Höhe und 37 *mm* Durchmesser, die mittels einer Fallramme durch 20 Schläge eines 2 *kg*-Gewichtes aus 25 *cm* Höhe geformt werden. Die Prüfkörper lagern 24 Stunden an der Luft bei 20° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60—65%. Nach Ablauf dieser Zeit kommen die Zylinder in ein Reaktionsgefäß, wo sie 4 Stdn. mit einem Gemisch aus zwei Raumteilen Luft und einem Raumteil Kohlensäure behandelt werden. Die Behandlung erfolgt an jeweils sechs gleichartigen Zylinderkörpern. Zur Kohlensäurebehandlung dient eine Vorrichtung, die aus zwei zylindrischen Glasgefäßen von 30 *cm* Höhe und 15 *cm* Durchmesser besteht. Mit Hilfe eines zentral eingeführten Glasrohres werden stündlich 30 *l* Luft und 15 *l* Kohlensäure durch die Gefäße geleitet, in denen sich je etwa 300 *ccm* Wasser befinden. Die Prüfkörper selbst stehen auf einem erhöhten Rost aus Drahtgeflecht. Die notwendige Kohlensäure wird mittels eines Spezialreduzierventils einer Stahlflasche entnommen, die benötigte Luftmenge von einer Luftpumpe erzeugt. Luft und Kohlensäure prüft man je für sich laufend mit einem Manometer, ebenso die erzeugte Mischung. Die einzelnen Reaktionsgefäße sind gegen Wärmeabstrahlung seitlich und gegen den Boden isoliert. Die obere Öffnung wird durch ein Siebgewebe abgeschlossen. Nach 4—5stündiger Kohlensäurebehandlung werden die Prüfkörper unmittelbar nach der Entnahme aus den Reaktionsgefäßen auf Druckfestigkeit geprüft; durch Beträufeln der frischen Bruchfläche mit Phenolphthalein wird der Grad der Carbonisierung festgestellt.

Das Verfahren führt zu Versuchsergebnissen, die bei den einzelnen Kalksorten untereinander recht gut übereinstimmen und gleichzeitig für die verschiedenen Qualitäten deutliche Unterschiede zeigen. Die kurze Kohlensäurebehandlung führt zu keinem Endzustand. Durch verlängerte Einwirkungsdauer könnten höhere Festigkeiten der Prüfkörper erreicht werden; abgesehen davon, daß dadurch die Versuchsdauer verlängert werden würde, ergeben sich auch geringere Unterscheidungsmöglichkeiten der Kalkerzeugnisse.

In einer Arbeit über quantitative Bestimmung der Bestandteile in erhärteten Betonen empfiehlt P. J. Carriquiriborde[1]), die Kennzeichnung des Betons durch Ermittlung der löslichen Kieselsäure, der Menge der Kohlensäure und des Calciumoxydgehalts vorzunehmen. Kies und Sandzuschläge werden nach der Methode von Burke

[1]) Publ. Fac. Ci. fisicomat. Univ. nac. La Plata, 1938, S. 363; durch Chem. Zentrbl. 110, I, 2476 (1939).

und Carmick abgetrennt. Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgt durch Glühen.

Die Qualitätskontrolle von Beton bei kleineren Arbeitsvorhaben nimmt O. G. Patch[1]) nach folgenden Prüfmethoden vor: Feststellung der Gründlichkeit der Mischung des Betons, Anwendung einer beschleunigten Festigkeitsprüfung, welche bereits nach 8 Stdn. Rückschlüsse auf die 28 Tage-Festigkeit zuläßt, und einer Methode zum Abgleichen der Probezylinder. Die Versuche sind auf der Baustelle leicht durchzuführen und geben zur Beurteilung des Betons auf Qualität und Gleichmäßigkeit befriedigende Resultate.

Zur Prüfung von Betonzuschlagsstoffen auf unerwünschte Beimengungen haben R. Grün und R. Tiemeyer[2]) Versuche angestellt. Sie fanden, daß die bisher übliche Grenzkorngröße von 0,09 *mm* für Feinstanteile zu grob ist. Es wird vorgeschlagen, Feinstanteile bis 0,02 *mm* zuzulassen. Da Betonversuche bei Verwendung gewaschener Zuschläge keineswegs günstigere Ergebnisse lieferten, wird gefolgert, daß nur der praktische Versuch über die Eignung oder Nichteignung von Kiessanden zu entscheiden hat.

Über das Kegelverfahren für die Bestimmung des Wassergehaltes von Sand schreibt D. O. Woolf[3]). Es wird die Brauchbarkeit verschiedener in USA. gebräuchlicher Methoden zur Bestimmung des von Sand adsorbierten Wassers verglichen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird festgestellt, daß es für die Bedürfnisse der Praxis genügt, mit dem rasch arbeitenden und einfach durchzuführenden Kegelverfahren die Wasserbestimmung vorzunehmen. Man stellt sich in konischen, $2^7/_8$ Zoll hohen Formen mit einem unteren Durchmesser von $3^1/_2$ Zoll und einem oberen von $1^1/_2$ Zoll einen Sandkegel her, indem man den Sand mit einem kleinen Handstampfer in die Form einfüllt, den Kegel stehen läßt und wartet, bis er eben zu zerfallen beginnt. Die nun im Sand vorhandene Wassermenge ist das adsorbierte Wasser.

Über lösliche Salze in Ziegelei-Erzeugnissen und ihre Bestimmung hat H. Hecht[4]) gearbeitet. Das Auftreten von löslichen Salzen in Form eines Ausschlages hängt nicht nur von der Art und der Menge der Salze ab, sondern wird auch wesentlich von den Scherbeneigenschaften des Ziegels und möglicherweise auch von der baumäßigen Verwendung beeinflußt. Die Porosität und die Porengestaltung sind auf den Wanderungsverlauf der Salze von wesentlichem Einfluß.

Über die Schnellanalyse von Portlandzement hat T. Mizuno[5]) gearbeitet. Er schlägt vor, dem Zement vor dem Auflösen mit Salzsäure etwas Ammoniumchlorid zuzusetzen, wodurch die Abscheidung der Kieselsäure beschleunigt wird. Bei dieser Arbeitsweise genügt schon ein

[1]) Concrete **47**, Nr. 3, 5, (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4518 (1939). — [2]) Zement **28**, 176 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1739 (1939). — [3]) Proc. Americ. Soc. Testing Materials **36**, 411 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1645 (1937). — [4]) Tonind.-Ztg. **63**, 4 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1825 (1939). — [5]) Journ. Soc. chem. Ind., Japan S uppl.) **40**, 55 B (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1066 (1937).

einmaliges Eindampfen zur Isolierung der Kieselsäure. Magnesiumoxyd soll mit Oxychinolin im Filtrat der Calciumoxalatfällung bestimmt werden. Durch diese Vereinfachung konnte die zu einer vollständigen Zementanalyse benötigte Zeit bis auf 4 Stdn. gesenkt werden.

Eine Methode zur Bestimmung von freiem Magnesiumoxyd, die N. A. Toropow und P. D. Katzenellenbogen[1]) angeben, dient zur Analyse des Portlandzementes. Das Verfahren ist eine Kombination der üblichen Arbeitsweisen. Das zu untersuchende Material wird mit Ammoniumchlorid versetzt und dann mit einem Gemisch aus 5% Eisessig und 95% wasserfreiem Methanol extrahiert. Weiterhin bearbeitet man es mit Salzsäure und unterzieht es schließlich der Silicatanalyse.

Für die Bestimmung des freien Kalkes in Zementen gibt J. W. Dennis[2]) eine Schnellmethode an, in welcher Strontiumnitrat als Beschleuniger verwendet wird. Zum Lösen des freien Kalkes dient eine Mischung aus zwei Teilen Alkohol und einem Teil Glycerin. Die Titration wird mit Ammoniumacetat vorgenommen.

Die volumetrische Bestimmung von Schwefeldioxyd im Portlandzement nimmt K. Watanabe[3]) mit Hilfe eines Turbidimeters vor, indem er den Grad der Trübung mißt, die ein durch Bariumchloridlösung entstandener Niederschlag hervorruft. Der Schwefeldioxydgehalt und die Trübung sind nach der durch gravimetrische Verfahren empirisch ermittelten Formel $\gamma = 71{,}55 . X^{-0{,}9281}$ voneinander abhängig. In dieser Beziehung bedeutet γ den Prozentgehalt an Schwefeldioxyd und X die Menge der Flüssigkeit in *ccm*, die notwendig ist, um ein Lämpchen außer Sicht zu bringen. Bei einem durchschnittlichen Gehalt an Schwefeldioxyd von 1% beträgt die Genauigkeit etwa 0,009%.

Über die Bestimmung der Kieselsäure im Portland-Zement nach den deutschen Normen und in Gegenwart von Elektrolyten hat A. Steopoe[4]) gearbeitet. Er stellt fest, daß die schnelle und vollständige Abscheidung der Kieselsäure aus Portlandzementen auch ohne Zusatz eines Elektrolyten erreicht wird, wenn man den trockenen Zement mit kleinen Mengen konz. Salzsäure versetzt und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad in einem bedeckten Becherglas erwärmt. Das Reaktionsgut darf dabei nicht bis zur Trockne eingedampft werden; die ausgeschiedene Kieselsäure wird kurz gewaschen und gelangt zur Wägung. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind etwas höher als die nach den deutschen Normen erhaltenen.

Über die Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Zementfestigkeit gegenüber aggressiven Lösungen hat W. W. Kind[5]) vergleichende Untersuchungen angestellt, wobei sich ergab, daß die Bestimmung der mechanischen Festigkeit vor und nach der Ein-

[1]) Zement (russ.) 1938, Nr. 7, S. 41; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2849 (1939). — [2]) Rock Products **41**, Nr. 12, 43 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1828 (1939). — [3]) Concrete **45**, Cement Mill Edit. 272 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 767 (1939). — [4]) Tonind.-Ztg. **63**, 290 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4518 (1939). — [5]) Zement (russ.) 1938, Nr. 10, S. 30; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3439 (1939).

wirkung chemischer Reagenzien den besten Anhaltspunkt über den Einwirkungsgrad schädlicher Lösungen bildet. Zur Beschleunigung des chemischen Angriffes wird vorgeschlagen, kleine Probekörper zu verwenden, wobei jedoch eine bestimmte Größe nicht unterschritten werden darf.

Zu einer neuen Raumbeständigkeitsprüfung für Zement wird von J. J. Fox[1]) der Dampftopf verwendet. Probekörper aus Zementmörtel werden 5 Stdn. lang mit gespanntem Wasserdampf behandelt; dabei wird nicht nur das auch bei der Kochprobe erkennbare Kalktreiben nachgewiesen, sondern es macht sich auch ein hoher und schädlicher Gehalt an Magnesiumoxyd bemerkbar. Das Treiben kann vermindert werden durch feineres Mahlen des Rohmehles, höhere Brenntemperaturen, rasche Abkühlung des Klinkers und durch eine Erhöhung des Ferrioxydgehaltes der Rohmischung.

In einem Beitrag über die Bestimmung der Abbindezeit von Puzzolan-Portlandzementen weist A. M. Schtschepetow[2]) darauf hin, daß infolge der wesentlich geringeren Dichte eines Teiges aus Puzzolan-Portlandzement im Verhältnis zu einem solchen aus Portlandzement das Gewicht der üblicherweise zum Prüfen der Abbindezeit von Portlandzement verwendeten Nadel von 300 *g* für Puzzolan-Portlandzemente zu groß ist. Das Gewicht soll entsprechend der Dichte des jeweils zu prüfenden Zementes im Vergleich zur Dichte von Portlandzement verringert werden.

Über die Bestimmung des Schlackengehaltes von Schlackenportlandzement haben A. N. Iwanow, W. K. Pamjan und W. M. Koldobenko[3]) gearbeitet. Die Versuche führten zu einem Verfahren, nach welchem der Schlackengehalt durch die Bestimmung des in ihm enthaltenen Sulfidschwefels ermittelt wird.

In einer Arbeit: Bestimmung der Aktivität der sauren hydraulischen Zusätze nach der Absorption von Methylenblau übt I. W. Tawanetz[4]) Kritik an dem Verfahren von W. F. Shurawlew und B. M. Schamssonowa[5]). Er hat gefunden, daß die Menge des absorbierten Methylenblaus keine Aussagen über die Aktivität von hydraulischen Zusätzen zum Zement erlaubt, sondern lediglich ein Kriterium für den Grad der Mahlfeinheit der Masse ist. Tonige Beimengungen, welche die Qualität von Kalk-Puzzolanzementen stark herabmindern, haben beispielsweise die Eigenart, Methylenblau stark zu absorbieren.

Eine Schnellanalyse von Carbonatgesteinen bei der Schürfung von Zementrohstoffen haben W. A. Ssyromjatnikow und A. A. Asstanina[6]) zur beschleunigten Untersuchung von Carbonatgesteinen aus Transbaikalvorkommen entwickelt. Im wesentlichen wird

[1]) Pit and Quarry **30**, 77 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2419 (1937). — [2]) Zement (russ.) 1938, Nr. 7, S. 27; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2848 (1939). — [3]) Zement (russ.) 1938, Nr. 7, S. 35; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2849 (1939). — [4]) Zement (russ.) **6**, 28 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1738 (1939). — [5]) Zement (russ.) 1938, Nr. 3, S. 29. — [6]) Zement (russ.) **5**, Nr. 4, 59 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2055 (1937).

die Methode von P. N. Butyrin in Anwendung gebracht. Die neutralen Calcium- und Magnesiumsalze werden mit Lösungen von Natriumcarbonat und Bariumhydroxyd titriert, wobei sich die Zahlen für Magnesia mit gleichzeitig gewichtsanalytisch ermittelten Werten fast genau decken. Beim Kalk ist die Übereinstimmung der Werte nicht so gut. L. Hänel.

Asphalt. Eine neue Untersuchungsmethode für Asphaltemulsionen zur Straßenbefestigung wird von R. R. Thurston und B. Weetman[1]) beschrieben. Sie haben einen Apparat entwickelt, der es gestatten soll, die Menge Bitumenemulsion festzustellen, welche zur Stabilisierung eines gegebenen Bodens nötig ist. Das Verfahren besteht darin, daß in dem Apparat die Kompressionsfestigkeit eines aus dem zu untersuchenden Gestein und der Emulsion hergestellten Würfels bestimmt wird. Dabei wird die Wasseraufnahmefähigkeit sowohl des Gesteins als auch des Würfels nach dem Abbinden und Trocknen bei 71,7° berücksichtigt.

Zur qualitativen Untersuchung von Asphalten und Teerpechen schlägt F. Neuber[2]) ein Verfahren vor, das mittels der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Asphalt- und Teerbestandteile in capillaren Stoffen eine annähernde Trennung in mehrere Gruppen ermöglicht. Lösungen von Asphalten, Teerpechen und ähnlichen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln enthalten nämlich die einzelnen Pechkörper, je nach ihrer Teilchengröße, teils in Form von echten Lösungen, teils als Kolloide, häufig sogar in Form von mehr oder weniger schwebenden Teilchen. Petrolasphalt enthält z. B. 1. Öle von der Beschaffenheit eines viscosen Schmieröls, 2. Hart- und Weichparaffine, 3. weiche Harze, ähnlich den in Mineralöldestillaten durch Schwefelsäure fällbaren Ölharzen, 4. hochschmelzende, wachsartige Körper, 5. harte und spröde Harze, 6. Hartasphalt und 7. kohlige Rückstände. Wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser sieben Einzelbestandteile auch von 1—7 sinken, so ist der Unterschied jedoch zu gering, um beim Zerlaufen einer Lösung in Filtrierpapier schon eine Trennung der Gruppen in Form von konzentrischen Ringen zu sehen. Durch Verwendung mehrerer Lösungsmittel nacheinander gelingt es, die Löslichkeitsbeeinflussung der im Bitumen enthaltenen Stoffe gegeneinander auszuschalten. Auf diese Weise ließ sich eine fraktionierte Mikroextraktion auf Filtrierpapier entwickeln.

Zur Ausführung der Methode werden 0,5 *g* Bitumen in 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst; 1 Tropfen davon wird auf ein Filter (Schleicher und Schüll Nr. 89) aufgebracht. Nachdem das Lösungsmittel ohne Verwendung von erhöhter Temperatur und unter Vermeidung von direktem Sonnenlicht völlig verdunstet ist, wird der entstandene trockene Fleck ausgeschnitten und auf ein neues Filter gelegt.

Während man auf die Mitte des Fleckes mittels einer Capillare einen Tropfen Isopropylalkohol gibt, wird das darunterliegende Filtrierpapier schwach erwärmt. Diese Extraktion wird 15—20 mal wiederholt. Das

[1]) Roads and Streets 82, 50 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 5092 (1939). — [2]) Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik 1938, Nr. 5, S. 5.

untere Filtrierpapier enthält nun aus dem Petrolpech die Paraffinkohlenwasserstoffe in Form eines blaßgelben transparenten Kreises, der unter der Analysenquarzlampe je nach seiner Zusammensetzung hellblau, blau oder grün fluoresciert. Teerpeche oder teerpechhaltige Bitumina bilden einen undurchsichtigen braungelben Kreis, der im Uviollicht gelb, orange oder braun fluoresciert. Auf die gleiche Weise extrahiert man nun den ausgeschnittenen Fleck auf einem neuen Filter und erhält einen neuen Kreis, der im Falle des Petrolpeches von gelblicher Farbe ist und im Ultraviolett graugelb erscheint. Teerpeche geben einen braunen Ring, der im Uviollicht orangerot oder braun fluoresciert. Als drittes Lösungsmittel kommt Petroläther zur Verwendung, der auf der erneuerten Unterlage einen rötlichgelben bis rotbraunen, im Uviollicht stark hellgelb fluorescierenden Kreis hinterläßt. Bei Teerpech ist der Kreis im Tageslicht kaum sichtbar; im Uviollicht erscheint er bläulichweiß[1]).

Als letztes Lösungsmittel dient Tetrachlorkohlenstoff, der auf der vierten Unterlage einen dunkelbraunen Fleck von Hartasphalt zurückläßt, der im Ultraviolett nicht fluoresciert. Teerpech zeigt das gleiche Verhalten. Asphaltite können einer 5. Extraktion mit Schwefelkohlenstoff unterzogen werden, wodurch die Carbene herausgelöst werden. Die kobligen Rückstände geben auf dem ausgelaugten Filterstückchen einen grauen bis schwarzen Anflug, der noch mikroskopisch geprüft werden kann.

Vorteile dieser Untersuchungsmethode sind die geringe Probemenge und die kurze Untersuchungsdauer von nur einer Stunde.

Über die Anwendung des A.S.T.M.-Penetrationsapparates zur Bestimmung der Viscosität von Materialien hoher Konsistenz haben E. O. Rhodes und E. W. Volkmann[2]) eine Untersuchung angestellt. Sie zeigen einige Irrtümer auf, die E. Thelen[3]) bei der Messung der Strömungseigenschaften von Stoffen großer Konsistenz, wie zum Beispiel von Asphalten, mittels des A.S.T.M.-Penetrationsapparates unterlaufen sind. Unter Beibehaltung des Standardpenetrometers zur Viscositätsmessung wird eine neue Methode zur Auswertung der Versuchsergebnisse von Thelen angegeben. L. Hänel.

Keramik. Über die Tonerdefällung im Gang der rationellen Analyse nach O. Kallauner und J. Matějka[4]) haben K. Pfefferkorn und J. Boden[5]) gearbeitet. Sie machten die Beobachtung, daß die Tonerdefällung mit Ammoniak nach der üblichen Analysenvorschrift nicht immer quantitativ verläuft. Im Filtrat der Aluminiumhydroxydfällung trat nach mehrstündigem oder auch mehrtägigem Stehen eine Nachfällung auf, so daß die Tonsubstanzwerte nach der ursprünglichen Vorschrift häufig zu niedrig gefunden werden. Zur Ermittlung der Tonerdefällung im Gang der Analyse wird deshalb das Filtrat stets zwei Tage

[1]) An einer anderen Stelle des Originals wird die Fluorescenzfarbe, vermutlich infolge eines Druckfehlers, als bräunlich-weiß bezeichnet. — [2]) Journ. appl. Physics 8, 492 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2107 (1938). — [3]) Journ. appl. Physics 8, 135 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 379 (1939). — [5]) Sprechsaal Keram., Glas, Email **70**, 171 (1937).

stehen gelassen und die Nachfällung gesondert aufgearbeitet. Gleichzeitig wurde nach der Methode von A. Stock[1]) in weiteren 200 *ccm* von der auf 500 *ccm* aufgefüllten Salzsäure-Extraktion, also aus der gleichen Einwage, die Tonerde gefällt. Zu diesem Zweck wird der Salzsäure-Extrakt in einem Becherglas mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert, mit 12%iger Salzsäure wieder schwach angesäuert und mit 40 *ccm* einer Mischung aus 20 *ccm* einer 25%igen Kaliumjodidlösung und 20 *ccm* einer kaltgesättigten Kaliumjodatlösung versetzt. Nach 5 Min. langem Stehen entfärbt man mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und gibt nochmals 1—2 *ccm* der Jodid-Jodatlösung zu, um zu beobachten, ob eine weitere Jodausscheidung erfolgt. Das Becherglas wird nun 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, worauf man heiß filtriert. Der weitere Gang der Analyse ist ebenso wie bei der Ammoniakfällung. Die Unterschiede in den Resultaten, welche nach der Methode von Stock und nach Kallauner-Matějka erhalten werden, sind zum Teil recht beträchtlich, und zwar sind sie um so größer, je höher der Tonsubstanzgehalt der untersuchten Probe ist. Die großen Differenzen zwischen den beiden Methoden können nach den Ergebnissen von Kontrollversuchen nicht auf eingeschlossene Kieselsäure bei der Arbeitsweise nach Stock zurückgeführt werden. Zu beachten ist, daß Massen, die Schrühscherben enthalten, meistens an den Salzsäure-Extrakt Tonerde abgeben. Es ist deshalb unerläßlich, die Scherben gesondert mit 12%iger Salzsäure zu behandeln, im Filtrat das Aluminiumtrioxyd nach Stock zu bestimmen und das Ergebnis bei der Berechnung der Tonsubstanz zu berücksichtigen.

Die Einwirkung verschiedener Elektrolyte auf die Tonbestimmung der American Foundrymens Association hat J. F. Haseman[2]) untersucht, wobei gefunden wurde, daß eine 3%ige Lösung von Natronlauge für diese Methode der geeignetste Elektrolyt ist. Es ist indessen möglich, daß auch die Tonstruktur, die mineralische Zusammensetzung, die Basenaustauschfähigkeit und andere Faktoren von Einfluß sind.

Das Calciumcarbonat-Titrierverfahren zur Untersuchung von Rohmehlen hat H. Hein[3]) einer kritischen Prüfung unterzogen. Es wurde gefunden, daß zur Erlangung zuverlässiger Ergebnisse die bei der Titration von Rohmehlen verwendete Natronlauge völlig frei von Kohlendioxyd sein muß. Wenn dies nicht der Fall ist, muß während der Titration die durch die Natronlauge hinzugetretene Kohlensäuremenge durch wiederholtes Kochen entfernt werden. An Hand von Analysenergebnissen wird der Vorteil dieses doppelten Kochverfahrens gegenüber der sonst üblichen Arbeitsweise gezeigt, nach der nur einmal Salzsäure im Überschuß zugegeben und gekocht wird. Das entstehende Calciumchlorid beeinträchtigt die Ergebnisse nicht. Auch eine Verflüchtigung der Salzsäure konnte nicht beobachtet werden. Um mögliche Fehler durch etwaige Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt der Rohmehle auszuschalten, wird vorgeschlagen, diese vor der Einwage zu trocknen.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 480 (1901). — [2]) Trans. Americ. Foundrymens Ass. **46**, 851 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5028 (1939). — [3]) Tonind.-Ztg. **63**, 59 (1939).

Als Beitrag zur Bestimmung der Korngrößenverteilung von Porzellanerden mit Hilfe der Andreasen-Pipette hat G. A. Loomis[1]) von verschiedenen Kaolinen, Ballclays und China clays 15 Pipettenanalysen ausgeführt. Als Peptisationsmittel dient eine Lösung von Natriumpyrophosphat in einer Konzentration von 0,002 Mol je Liter. Die zur Untersuchung gelangende Suspension ist einprozentig; zu ihrer Herstellung läßt man 24 Stdn. weichen und schüttelt dann 17 Stdn. Die Analysen werden bei einer Temperatur von 30° ausgeführt. Der Radius der kugelförmigen Teilchen ist $r = 6{,}08\sqrt{h/t}$. In dieser Beziehung ist h der Abstand zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Ende der Pipette in *cm*; t ist die Zeit in Min. und r die Teilchengröße in μ.

Zur Praxis der Kaolinbeurteilung macht T. Eder[2]) interessante Ausführungen. Im Rohkaolin liegt die Kaolinsubstanz bereits in feinsten Korngrößen vor; ihr Durchmesser liegt in der Größenordnung zwischen 0,1 und 50 μ. Die Beimengungen an Quarz, Feldspat, Glimmer und ähnlichen Substanzen, deren Mengen nach der geologischen Herkunft schwanken, haben meist eine Korngröße von über 50 μ. Für die Siebanalyse des Rohkaolins sind damit die nötigen Grundlagen gegeben. In allen Fällen, wo Kaolin in wäßriger Aufschlämmung zur Verarbeitung gelangt, wie z. B. in der keramischen und in der Papierindustrie, wäre eine Trockensiebanalyse, deren Ausführung durch Normen[3]) geregelt ist, unzweckmäßig, da sich Kaolin in Wasser selbsttätig verteilt und auf dem Sieb zurückgehaltene Teilchen bei einer Aufschlämmung in Wasser größtenteils weiter dispergiert würden. Zur Ausführung einer Naßsiebanalyse werden 50 *g* eines getrockneten Kaolins oder eines Kaolins mit bekannter Feuchtigkeit, die im Resultat zu berücksichtigen ist, in einer Porzellanschale mit 500—1000 *ccm* Wasser aufgenommen. Die Suspension schüttet man durch ein Sieb und wäscht den Siebrückstand mehrmals mit etwa 300 *ccm* Wasser nach. Bei diesem Nachwaschen soll der Rückstand auf dem Sieb einesteils gut durchgewaschen und anderenteils wieder in die Porzellanschale zurückgespült werden. Als Siebe dienen die nach DIN 1171 genormten Bronzedrahtgewebe mit 13—15 *cm* Durchmesser. Nachdem das Waschen und Aufschütten der Kaolinsuspension zehnmal wiederholt worden ist, wird der Rückstand ausgewogen. Bei der Ausführung dieser Arbeitsweise ist die Auswaschdauer bzw. die Zahl der Aufschüttungen bei einer bestimmten Wassermenge genau einzuhalten, da anderenfalls nicht vergleichbare Werte erhalten werden. Unter Beachtung gleicher Arbeitsbedingungen betrug z. B. der Rückstand auf einem 0,060 *mm*-Sieb nach 3, 5, 10 und 30 Aufschüttungen 10,78; 5,38; 4,30 und 3,50%. Dagegen ist der Elektrolytgehalt des Wassers auf die Menge des Siebrückstandes ohne Einfluß. Kaolinsorten besserer und mittlerer Qualitäten sollen auf einem Sieb mit 400 Maschen/*qcm* mit 0,3 *mm* lichter Weite keine Kaolinbestandteile, sondern nur zufällige Verunreinigungen wie Holzsplitter, kleine Metall- oder Glasteile und ähnliche Fremdkörper zurück-

[1]) Journ. Americ. ceram. Soc. **21**, 393 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 766 (1939). — [2]) Wochenbl. Papierfabr. **69**, 879 (1938). — [3]) DIN 1164; DIN 3705 und 3706; DIN 1171.

lassen. Geschlämmte Kaoline, an welche für Streichzwecke besondere Ansprüche gestellt werden, dürfen mit einem Sieb mit 3600 Maschen/*qcm* mit 0,1 *mm* lichter Weite nicht über 0,1% Rückstand ergeben. Das eigentliche Gewebe für die Kaolinbeurteilung ist das Sieb mit 10000 Maschen/*qcm* mit einer lichten Weite von 0,06 *mm*. Die Rückstände der im Handel befindlichen Kaoline schwanken damit von Spuren bis zu 10%. Von einer Verwendung noch feinerer Gewebe wird abgeraten. Die Methoden zur Messung des Feinkorns nach Sven Odén[1]), G. Kraus, H. G. Schurecht sowie G. Wiegner und H. Gessner haben in die Praxis der Kaolin- und Papierindustrie keinen Eingang gefunden. Es werden deshalb zur Beurteilung von Kaolinen zwei neue Kennziffern geschaffen, die ein Maß der kolloidalen Beschaffenheit und des Elektrolytgehalts anzugeben erlauben: Die Kolloidzahl ist jener Prozentgehalt des Kaolins oder Tons, der nach zweistündigem Absitzen in einer Höhe von 10 *cm* noch in Schwebe ist; als Peptisationszahl ist der Prozentgehalt des Kaolins oder Tons definiert, der nach vollständiger Peptisation nach 2 Stdn. in einer Höhe von 10 *cm* noch in Schwebe ist. Zur Bestimmung der Kolloidzahl wird in einem Meßzylinder aus 25 *g* der zu untersuchenden Erde und 500 *ccm* destilliertem Wasser eine 5%ige Kaolinsuspension bereitet, die dann in einen Glaszylinder von möglichst genau 35,7 *mm* lichter Weite gefüllt wird. Etwa 20 *cm* über dem Boden des Zylinders befindet sich ein Abflußhahn; genau 100 *mm* darüber ist ein zweiter Abflußhahn angebracht. Die Bohrungen der Küken bzw. die lichte Weite der Abflußrohre sollen 4 *mm* betragen. Durch Öffnen des oberen Hahnes stellt man das Flüssigkeitsniveau ein. Nach zweistündigem Absitzen wird die etwa 100 *ccm* fassende Suspensionsschicht aus dem unteren Hahn in eine Porzellanschale abgelassen und der Rückstand durch Verdampfen bestimmt. Das genaue Schichtvolumen zwischen den beiden Hähnen wird vorher mit Wasser ermittelt und V genannt. Ist A der Abdampfrückstand, so ist die Kolloidzahl:

$$\text{K.Z.} = \text{A}\,\frac{2000}{\text{V}}\,\%.$$

Zur Ermittlung der Peptisationszahl versetzt man 25 *g* Kaolin oder Ton mit 5 *ccm* einer verd. Wasserglaslösung und 500 *ccm* destilliertem Wasser. Man schüttelt einige Male durch und verfährt wie bei der Bestimmung der Kolloidzahl. Zur rechnerischen Auswertung muß eine Korrektur a angebracht werden, die dem Verdampfungsrückstand des Wasserglaszusatzes entspricht. Es gilt dann die Beziehung:

$$\text{P.Z.} = (\text{A}-\text{a})\,\frac{2000}{\text{V}}\,\%.$$

Besonders charakteristisch für Kaoline und Tone ist die Peptisationszahl. Liegt sie unter 20%, so sind die Erden ausgesprochen mager; ihre Rohbruchfestigkeit ist so gering, daß Filterkuchenstücke beim bloßen Anfassen zerbrechen. Mit einer Peptisationszahl über 40% können Kaoline als fett angesehen werden. Besonders bildsame keramische

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 97, 295 (1934).

Spezialkaoline erreichen eine Peptisationszahl bis etwa 70%. Die Kolloidzahl kann gleich oder kleiner, niemals aber größer als die Peptisationszahl desselben Kaolins sein. Je mehr Flockungsmittel dem Kaolin beigemengt ist, um so kleiner ist die Kolloidzahl im Vergleich zur Peptisationszahl. An Hand von Beispielen wird gezeigt, daß die beiden neuen Kennzahlen zur analytischen Differenzierung handelsüblicher Kaoline und Erden gut geeignet sind.

Methoden zur Messung der Feinheit von Kaolin besprechen R. B. Forster, I. S. Uppal und K. Venkataraman[1]). Die Teilchengröße des Kaolins in wäßrigen Suspensionen liegt zwischen 0,1 und 200 μ. Der Feinheitsgrad kann mit einem empfindlichen Aräometer, welches die während der Sedimentierung auftretenden Schwankungen des spezifischen Gewichtes einer wäßrigen Suspension anzeigt, gemessen werden. Ferner kann man durch Messen der Konzentrationsänderungen beim Dekantieren zu Beginn und am Ende einer festgelegten Absitzzeit Schlüsse auf die Feinheit des Kaolins ziehen. Weiterhin können Bestimmungen der Teilchengröße auf optischem und mikroskopischem Wege vorgenommen werden. L. Hänel.

Glas. Über die Anwendung der Fluorescenzanalyse zum Nachweis von Inhomogenitäten in Glas haben M. A. Besborodow und N. O. Abeltschuk[2]) gearbeitet. Es war P. Gilard, L. Dubrul, F. Jamar und D. Crespin[3]) nicht gelungen, in kaliumfreien Gläsern ein positives Kriterium für die Anwesenheit von Bor oder Aluminium zu finden. Entgegen diesen Beobachtungen wird nunmehr festgestellt, daß auch in kaliumfreien Gläsern Inhomogenitäten mit einer Anreicherung von Aluminiumoxyd gelb fluorescieren. Sowohl von laboratoriumsmäßig hergestellten, als auch von technischen Gläsern werden Proben im ultravioletten Teil des Spektrums untersucht. Es zeigt sich, daß an den Stellen der Fluorescenz durch die chemische Analyse ein höherer Gehalt an Aluminiumoxyd nachweisbar ist. Die Intensität der gelben Färbung nimmt mit dem Aluminiumgehalt zu. Inhomogenitäten mit Kieselsäureanreicherungen sind farblos. Es ist somit eine einfache Methode gegeben, Inhomogenitäten mit Aluminiumoxyd und Kieselsäureanreicherung zu finden und zu unterscheiden.

In einer Arbeit über die Anwendung der Luminescenzanalyse bei der Sortierung von optischem Glas stellt J. M. Brumberg[4]) fest, daß es unmöglich sei, Gläser lediglich durch Bestimmung der Fluorescenz- oder der Phosphorescenzfarbe zu unterscheiden, da es Gläser gibt, die trotz verschiedener Zusammensetzung die gleichen Farben zeigen. Untersuchungen an 32 optischen Gläsern des gleichen Werkes ergaben jedoch, daß bei gleichzeitiger Festellung der Fluorescenz- und der Phosphorescenzfarbe nur bei Gläsern sehr ähnlicher Zusammensetzung keine Unterschiede auftraten. Es gelingt demnach, durch Unter-

[1]) Papier (Paris) **42**, 209 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4269 (1939). — [2]) Glas-Ind. (russ.) **14**, Nr. 8, 38 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2849 (1939). — [3]) Glass Ind. **19**, 99 (1938). — [4]) Opt. mechan. Ind. (russ.) **6**, Nr. 11, 3 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2242 (1937).

suchung von Fluorescenz- und Phosphorescenzfarben in nahezu allen Fällen die optischen Gläser zu kennzeichnen.

Die Bestimmung der Basenlöslichkeit einiger Handelsgläser nimmt R. M. King[1]) mittels der Elektrodialyse vor. Es werden neun verschiedene, im Handel befindliche Glassorten elektrodialysiert, wobei sich zeigt, daß die Lösungswerte meist höher liegen als diejenigen, die nach der Grießmethode in Schwefelsäure, Wasser und Natronlauge gefunden werden. Häufig sind die ermittelten Werte doppelt so hoch.

Eine Änderung der Methodik von Enß bei der Analyse in Blasen im Glase eingeschlossener Gase gibt W. G. Woano[2]) an. Die Absorption der Gase wird nicht, wie es J. Enß[3]) angibt, in der Meßküvette über Glycerin vorgenommen, sondern man saugt für jede Absorption die Glasbläschen in eine Pipette, die mit dem Absorptionsmittel gefüllt ist. Für Kohlendioxyd wird als Absorptionsmittel empfohlen, 5 *g* Kalilauge in 4 *ccm* Wasser und 8 *ccm* Glycerin zu lösen. Für die Sauerstoffbestimmung wird Pyrogallol in Salpetersäure gelöst und dann mit Kalilauge alkalisiert. Kohlenoxyd wird auf die gleiche Weise, wie von Enß angegeben, absorbiert. Zur Absorption von Stickoxyd dient eine gesättigte Ferrosulfatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist. Der Gasrest wird als Stickstoff angesehen.

Zur Methodik der Analyse der Gase in den Blasen des Glases empfiehlt L. B. Poljakowa[4]), die Gasblasen unter Glycerin anzubohren und die aufsteigenden Blasen unter einem Gläschen aufzufangen, ihre Größe zu bestimmen und dann die Gase mit den üblichen Absorptionsmitteln zu analysieren. Liegen die Gasblasen in größerer Tiefe, so wird durch vorheriges Abschleifen die Wandstärke verringert. Das Verfahren ist demjenigen von J. Enß nachgebildet. L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Edith Kroupa.

Mikrobestimmung von Calcium und Phosphor in biologischen Substanzen. Über eine Mikrobestimmung für kleinste Mengen Calcium berichten R. Lindner und P. L. Kirk[5]). Diese Teilarbeit in einer Serie von „Analysen im Tropfenmaßstab" (drop analysis) befaßt sich mit der Verbesserung der von R. P. Miller und P. L. Kirk[6]) veröffentlichten Calciumbestimmung, die einige Unsicherheiten aufweist. Es wurde auch in diesem Falle die Methodik von P. L. Kirk[7]) angewendet.

Die flüssige Probe (Materialmengen von höchstens Tropfengröße) wird mit Hilfe einer Capillarpipette in ein kleines Porzellanschälchen ab-

---

[1]) Journ. Americ. ceram. Soc. **22**, 8 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2476 (1939). — [2]) Opt. mechan. Ind. (russ.) **7**, Nr. 2, 14 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2242 (1937). — [3]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, 662 (1933). — [4]) Glas-Ind. (russ.) **14**, Nr. 7, 26 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3439 (1939). — [5]) Mikrochemie **22**, 291 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 73 (1935). — [7]) Vgl. diese Ztschrft **99**, 311 (1934).

gemessen und etwas verdünnte Salzsäure zugefügt. Auf einer kleinen Heizplatte wird nun bei eingeschaltetem Rührwerk das gleiche Volumen 4%iger Ammoniumoxalatlösung zugegeben. Zu der mäßig heißen Lösung fügt man jetzt 0,1 *ccm* einer kalt gesättigten Natriumacetatlösung. Es wird noch 5 Min. unter Rühren erwärmt, wobei man, wenn nötig, das verdunstete Wasser ersetzt. Den ausgeschiedenen Niederschlag läßt man über Nacht absitzen. Das Calciumoxalat wird nun mittels eines besonderen Mikrofilterröhrchens [1]) (Durchmesser 1,5 *mm*), das mit einer dünnen Asbestschicht beschickt ist, von der Lösung getrennt und mit etwa 30 Tropfen einer Waschflüssigkeit, die man jeweils durch Sättigen von Ammoniak (1:10) mit frisch gefälltem und gewaschenem Calciumoxalat und Filtrieren frisch bereitet, gewaschen. Nach Beendigung des Absaugens wird das Asbestbäuschchen mit 1 Tropfen 6 n-Schwefelsäure in die Schale gespült und das Filterröhrchen mit einigen Tropfen der Schwefelsäure und etwas Wasser gewaschen. Das gesamte Calciumoxalat befindet sich nunmehr in dem Schälchen und wird darin durch 2 Min. dauerndes Erwärmen unter Rühren gelöst. Nach etwa 5 Min. langem Abkühlen wird ein Überschuß von 0,01 n-Cerisulfatlösung, die man sich durch Abrauchen von stark geglühtem Ceroxyd mit Schwefelsäure, Verdünnen und Filtrieren der Lösung bereitet, zugesetzt und noch etwa 3 Min. gerührt. Jetzt setzt man 5 λ (*cmm*) der 0,0025 m-Phenanthrolin-Ferrosulfat-Lösung, die als Indikator dient, zu und titriert das unverbrauchte Cerisulfat mit 0,01 n-Ferro-Ammoniumsulfat-Lösung zurück.

Schon von F. Rappaport und D. Rappaport [2]) wurde Cerisulfat zur Bestimmung von Calciumoxalat bei Blutuntersuchungen verwendet, wobei der Überschuß auf jodometrischem Wege bestimmt wurde. Dies erwies sich jedoch bei der vorliegenden Arbeitsweise wegen der leichten Flüchtigkeit von Jod als schwierig, und es wurde daher das überschüssige Cerisulfat mit Mohrschem Salz zurücktitriert.

In einer ausführlichen Diskussion werden von den Verfassern die einzelnen Punkte der Fällungsvorschrift erläutert und begründet. Auch wird darauf hingewiesen, daß die nötigen Reagenzien sowie das Wasser sorgfältigst gereinigt werden müssen und vor jeder späteren Verunreinigung zu schützen sind. Die Reaktion der Cerisulfatlösung mit Oxalat-Ion sowie das Zurücktitrieren des Überschusses wurde mit reinem Natriumoxalat nachgeprüft und bei einem maximalen Fehler von 0,20% als zuverlässig erkannt.

Biologisches Material wird vorerst verascht, was sich in einem kleinen Platintiegel im Mikro-Muffelofen bei 450° rasch und einfach bewerkstelligen läßt. Nach vollständiger Zersetzung nimmt man die Asche mit 1 Tropfen 0,1 n-Salzsäure auf und bringt die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen mit Wasser mittels einer Capillarpipette in die erwähnte kleine Porzellanschale, worauf die Probe wie oben beschrieben weiter verarbeitet wird. Einige nach der Fällungsvorschrift für Calcium von Kramer-Tisdall aufgearbeitete Blutproben ergaben für klinische Zwecke

[1]) P. L. Kirk, vgl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [2]) Mikrochemie **15**, 107 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 456 (1935).

ausreichende Genauigkeit, die Fehler waren jedoch größer, als wenn nach Veraschen der Probe analysiert wurde. Die Filtration des Calciumoxalats gestaltete sich dabei schwieriger, während die anderen Operationen keine wesentliche Vereinfachung erfuhren.

In Abänderung der Arbeitsweise von Miller und Kirk[1]) wurde demnach bei der Calciumfällung statt Ammoniak Natriumacetat verwendet und an Stelle der sehr unbeständigen Permanganatlösung zur Oxydation des Calciumoxalats die Cerisulfatlösung eingeführt. Ferner wurde das als Indikator unverläßliche Diphenylamin durch Phenanthrolin-Ferrosulfat ersetzt.

Bei der Analyse reiner Calciumlösungen mit einem Gehalt von ungefähr 12—2,5 γ Ca wurden im Mittel aus je 5 Bestimmungen Werte gefunden, die mit den berechneten auf etwa 0,5% übereinstimmen. Bei der Bestimmung von 0,5 γ Calcium steigerte sich der Fehler auf 1,8% Die Analyse von Rattenserum, für die Proben mit einem Gehalt an Calcium von 2,39—7,30 γ verwendet wurden, ergab einen mittleren Fehler von etwa 0,3%. Außerdem wurden zum gleichen Rattenserum wechselnde Mengen Calciumlösung zugesetzt; hierauf wurde das gesamte darin enthaltene Calcium bestimmt. Die Ergebnisse waren durchaus zufriedenstellend, da der Fehler 1% nicht überstieg.

Eine Phosphorbestimmung im gleichen Maßstab wurde ebenfalls von R. Lindner und P. L. Kirk[2]) in Anbetracht der Wichtigkeit, die dem Verhältnis Calcium:Phosphorsäure bei biologischen Untersuchungen zukommt, anschließend an die Calciumbestimmung wieder unter Verwendung der Technik nach P. L. Kirk[3]) ausgearbeitet. Im Verlauf der Vorversuche erwies sich die acidimetrische Bestimmung des Ammoniummolybdat-Phosphorsäure-Niederschlages für die Tropfenanalyse als am geeignetsten.

Das dazu nötige Reagens wird folgendermaßen hergestellt: 15 *g* Ammoniummolybdat werden in 40 *ccm* Wasser gelöst und unter Rühren in eine Lösung von 5 *g* Ammoniumsulfat in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,36) eingegossen. Die Lösung wird auf 100 *ccm* verdünnt und nach 2 Tagen filtriert.

Zur Ausführung der Analyse wird die Probelösung, die 0,5—10 γ Phosphor als Orthophosphat enthält, mit einer Capillarpipette in ein Porzellanschälchen abgemessen und das gleiche Volumen einer Säuremischung, die man durch Eingießen von 3 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) in eine Mischung von 42 *ccm* Salpetersäure (D 1,19—1,21) mit 58 *ccm* Wasser erhält, zugesetzt. Nun wird das 4fache Volumen Reagenslösung, bezogen auf die Probenmenge, bei eingeschaltetem Rührwerk zugefügt. Die Fällung wird in der Kälte ausgeführt, da schon bei 50° eine Molybdänsäureausscheidung erfolgen kann. Um eine quantitative Fällung zu erzielen, läßt man über Nacht absitzen und filtriert hierauf durch ein mit Asbest versehenes Spezialfilterröhrchen vom Niederschlag ab. Man wäscht mit 20 Tropfen 50%igem Alkohol nach und bringt Niederschlag

[1]) a. a. O. — [2]) Mikrochemie 22, 300 (1937). — [3]) a. a. O.

und Asbest mit einigen Tropfen Wasser in das Fällungsgefäß zurück. Jetzt wird eine gemessene Menge 0,1 n-Natronlauge zugesetzt, der Inhalt der Schale während etwa 5 Min. unter Rühren bis eben zum Sieden erhitzt und ein der Lauge gleiches Volumen an 0,1 n-Salzsäure hinzugefügt. Der Überschuß an Säure wird mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Während des Lösens des Niederschlages und der Titration wird ohne Unterbrechung erwärmt und gerührt. Die Genauigkeit der Bestimmung ist durch den nicht sehr scharfen Umschlag begrenzt, so daß der Verbrauch an Lauge nur auf etwa 0,1 λ geschätzt werden kann. Aus der Differenz des Verbrauchs an Lauge und Säure wird unter Berücksichtigung eines Blindwertes, der sich bei der Überprüfung der Reagenzien ergibt, der Gehalt an Phosphor berechnet, wobei 1 λ Natronlauge nach der Gleichung von P. Iversen[1]) 0,1107 γ Phosphor entspricht.

Bei der Analyse von biologischem Material muß vorerst die organische Substanz zerstört werden, was sich durch Veraschen in Gegenwart von etwas Soda in einem kleinen Platintiegel im Mikro-Muffelofen leicht durchführen läßt. Die Temperatur soll 450° nicht übersteigen. Die alkalische Asche wird in etwa 50 λ der Schwefelsäure-Salpetersäuremischung gelöst und zur Fällung der Phosphorsäure mittels der Capillarpipette in das Porzellanschälchen gebracht, wo man die Bestimmung wie beschrieben durchführt. Die Zersetzung der organischen Substanz durch Digerieren mit Säure bei niedriger Temperatur bietet nach Erfahrung der Verfasser keinerlei Vorteile gegenüber dem Veraschen.

Versuche mit Testlösungen zeigten, daß der Fehler bei Mengen zwischen 1,59 und 7,80 γ Phosphor 1% nicht übersteigt.

Die Bestimmung von Phosphor im Blut gelang nach Veraschen mit einer Genauigkeit von 0,3%. Zur weiteren Nachprüfung der Methode wurden bekannte Mengen Phosphatlösung zu verschiedenen Raumteilen des gleichen Serums zugesetzt. Bei Bestimmung des gesamten Phosphors lag der Fehler wesentlich unter 1%. Trotz des unsicheren Endpunktes war die erzielte Genauigkeit ebenso groß wie bei anderen Analysen im Tropfenmaßstab und nur wenig geringer als bei der Phosphorbestimmung in der Größenordnung der Milligramme. Edith Kroupa.

[1]) Biochem. Ztschrft. 104, 22 (1920).

Johannes Gutenberg Zoologisches Institut MAINZ

Namen- und Sachverzeichnis

zum 118. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 483. Schlußwort, Gesamtinhaltsübersicht, Stichwort- und Mitarbeiterverzeichnis 147 [L].

Abel, E. und Hilferding, K. Über die Reaktion zwischen Jodat und Jodid 402, 407.

Abel, E. und Stadler, F. Über die Reaktion zwischen Jodat und Jodid 402, 407.

Abeltschuk, N. O. siehe Besborodow, M. A.

Abrahamczik, E. und Blümel, F. Maßanalytische Gehaltsbestimmung für verdünnte Sulfatlösungen 268.

Abramo, F. siehe Azzarello, E.

Accardo, A. siehe Azzarello, E.

Ackermann, W. Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen in Erzen 419.

Adams, R. siehe Palmer, C. S.

Afzelius, I. siehe v. Schéele, C.

Agamennone, G. Bestimmung von Eisen in metallischem Aluminium 421.

Aguado, Josefina G. siehe Piña de Rubies, S.

Airola, A. Potentiometrische pH-Messung 324. — Siehe auch Kauko, Y.

Aiyar, S. S. und Krishnan, P. S. Bestimmung von Holzschliff in Papier 58.

Ajtai, M. siehe Szebellédy, L.

Albarranc, A. siehe Brot, M.

Albertson, W. Spektralanalyse von Samarium 340.

Alimarin, I. P. und Fried, B. I. Mikronachweis von Niob und Tantal 445.

Alten, F. und Weiland, H. Colorimetrische Manganbestimmung mit Persulfat in Gegenwart von Silber-Ionen 369.

Alten, F., Weiland, H. und Loofmann, H. Bestimmung von Aluminium neben Eisen 20.

Amis, E. S. und Gabbard, J. L. Vergleichsmessungen mit der Wasserstoff-, der Chinhydron- und der Glaselektrode 329.

Amsel, O. und Seeles, H. Praktische Viscosimetrie 65.

Anderson, Ernst. Bestimmung von Uronsäure 235.

Andreadis, Th., Toole, E. und Binopoulos, X. Bestimmung der Zuckerstoffe im Tabak 205.

Andrejew, N. und Nasarow, W. Analyse der Buttersäure-Aldehydkondensate 59.

Andreß, K. R. Maßanalyse 140. — Neue Arbeiten zur Temperaturmessung 140.

Andreß, K. R. und Wüst, K. Gasanalyse 140.

Anger, V. und Wang, S. Tüpfelreaktion auf Phosgen 124.

D'Ans, J. siehe Berl-Lunge.

Appleyard, F. N. siehe Lyons, C. G.

Archer, B. H. und Robb, G. P. Bestimmung von Harnstoff 151.

Arthur, J. M. siehe Way, Katharine.

Asahina, Y. Flechtenstoffe 171.

Ashley, S. E. siehe Murray, W. M.

Asstanina, A. A. siehe Ssyromjatnikow, W. A.

Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie. 4. Bericht über die Ergebnisse der Isotopenforschung 106.

Augusti, S. Nachweis von Kupfer in Mineralfarben 114. — Mikronachweis des Kupferkations 444.

Auškaps, J. Bestimmung von Schwefelsäure in Leder 141.

Autenrieth-Rojahn. Quantitative chemische Analyse. 6. Aufl. 131 [L].

Axelrod, M. B. siehe Tschumanow, S. M.

Ayre, C. A. Lysingehalt von Futtermitteln 229.
Azzarello, E., Accardo, A. und Abramo, F. Bestimmung von Nickel als Nickeldimethylglyoxim 434.

Babitsch, S. Maßanalytische Bestimmung von Natriumglycerophosphat 303.
Babkin, M. P. Colorimetrische Bestimmung von Phenol in Wasser 44. — Chloropentammincobaltichlorid und Hexammincobaltichlorid als analytische Reagenzien 125.
Bagshawe, B. Bestimmung von Mangan in Chrom-Nickel-Stählen 367.
Bălănescu, Gr. und Motzoc, Maria D. Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure 18.
Balarew, D. Der disperse Bau der festen Systeme 264 [L]. — Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VII 411. — Über Salzkrystallsysteme 414.
Baldracco, G. Gerbstoffanalyse 297.
Baljuk, S. T. siehe Shukowskaja, S. S.
Baltes, J. siehe Kaufmann, H. P.
Bandt, H.-J. siehe Nolte, E.
Barich, H. siehe Kaufmann, H. P.
Barlot, J. Nachweis von Blei in kupferhaltigen Legierungen 113.
Barmitschewa, M. siehe Rubinski, N.
Barrett, W. D. siehe Keenan, J. A.
Barta, L. Bestimmung von Pyridin im Tabak 202.
Bary, P. Dichtebestimmung bei puderförmigen Stoffen 293.
Baselt, F. C. siehe Townsend, C. T.
Basu, K. P. und Nath, M. C. Titrimetrische Bestimmung von Ascorbinsäure 186.
Baudisch, O. Reaktionen auf Eisen und auf komplexe Ionen, die Eisen als Zentralatom enthalten 415.
Bauer, H. Spektralanalytische Untersuchung von Lanthanoxyd 340.
Bauer, K. H. Maßanalytische Methoden des deutschen Arzneibuches VI 238 [L].
Bauer, K. H. und Seber, L. Zusammensetzung des aus Kakaoabfällen gewonnenen Extraktionsfettes 183.
Beal, G. D. und Szalkowski, C. R. Bestimmung von Jod in organischem Material 400.
Beale, E. S. L. Tabelle für Korrekturfaktoren von spezifischen Gewichten von Erdölen 224.
Beattie, Florence. Bestimmung von Harnstoff 151.
Beaver, D. J. siehe Booth, E. W.
Becker, Hans. Maßanalytische Schwefelsäurebestimmung in schwefelsäurehaltiger Kaliumpermanganatlösung 263.
Belogorskaja, L. A. siehe Miloslawski, N. M.
Bender, H. und Pye, D. J. Glaselektroden mit innerer Metallschicht 326.
Benedetti-Pichler, A. A. und Bryant, J. T. Mikrotrennung der Alkaligruppe 109.
Benedetti-Pichler, A. A., Crowell, W. R. und Donahoe, Clarence. Trennung der Erdalkalien 107.
Benedetti-Pichler, A. A. und Lieb, H. Mikrochemische Analyse 140.
Beneš, V. Bestimmung von Sauerstoff im Wasser 46.
Beránek, Z. siehe Šimek, B. G.
Berg, Richard. Bestimmung und Trennung von Titan und Bestimmung von Phosphorsäure mit o-Oxychinolin 26. — Qualitative Analyse anorganischer Verbindungen 140.
Berg, Richard und Teitelbaum, M. Reaktion auf Selen 267.
Berl, E., Rueff, G. und Carpenter, Ch. Stabilitätsprüfung von Nitrocellulose 65.
Berl-Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. J. D'Ans. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. 1. Teil. Allgemeine Untersuchungsmethoden 140 [L].
Besborodow, M. A. und Abeltschuk, N. O. Nachweis von Inhomogenitäten in Glas 460.
Beythien, A. Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. 2. Aufl. 132 [L].
Bhargava, P. N. siehe Giri, K. V.
Bielenberg, W. Refraktometrische Untersuchung von Kohlenwasserstoffen 221.
Bierbrajer, M. L. Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure 152.

Billimoria, M. C. Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material 148.
Bilowitzki, G. siehe Wenusch, A.
Binopoulos, X. siehe Andreadis, Th.
Bishop, G. siehe Ferguson, W. S.
Bitskei, J. Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chlorid-Ions 164. — Über eine neue Rührmaschine 170.
Blagodarov, M. Bewertung von Bleicherden 225.
Blair, Ch. M. Bestimmung von organischen Salzen in Rohölen 218.
Blair, G. W. S. Messung der Streichfähigkeit der Butter 136.
Blancpain, C. P. siehe Wenger, P.
Blanquet, L. Bestimmung der Leitfähigkeit von Wasser 43.
Blish, M. J. und Sandstedt, R. M. Bestimmung der diastatischen Kraft 39, 188.
Bliss, H. H. siehe Smith, G. F.
Blix, G. Mikrobestimmung von Glycerin in Fett und Phosphatiden 283.
Bloch, E. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Bieren und Limonaden 139.
Bloor, W. R. Bestimmung von Phosphatiden 79.
Blümel, F. siehe Abrahamczik, E.
Boden, J. siehe Pfefferkorn, K.
Bodnár, J. und Nagy, vitéz L. Mikrobestimmung von Nicotin 10. — Pyridingehalt von Tabak 202.
Bömer, A. und Hagemann, B. Untersuchung von Fetten 181.
Bogatzki, G. Photometrische Bestimmung von Phosphor in Stahl 375.
Bogdantschenko, A. G. Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff im Stahl 430.
Bognár, G. und Forgačs, Th. Nitratreaktion bei Milchprodukten 56.
Bohanes, A. Untersuchung von Waschmitteln 283.
Bohm, E. Nachweis von echtem Pergamentpapier 191.
Bonner, W. D. und Romeyn jun., H. Oxydation von Eisen II-Ionen durch Jod in Gegenwart von Phosphat-Ionen 422.
Booth, E. W. und Beaver, D. J. Alterungsprüfung für Laufflächenmischungen 284.
Borowik, S. A. und Gudriss, N. M. Untersuchung der letzten Linien des Rheniums 344.
Bossin, A. G. und Spektor, S. E. Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln 51.
Bossuet, R. Spektralanalytischer Spurennachweis der Alkalimetalle 336, 337. — Spektralanalytische Untersuchung von natürlichen Wässern 336.
Bottomley, R. A. Beziehungen zwischen diastatischer Kraft und Gärvermögen von Weizenmehl 188.
Boyd, T., Degering, E. F. und Shreve, R. N. Tüpfelreaktionen mit Hilfe von Farbstoffen, die sich von Oxin ableiten 126.
Breazeale, E. L. siehe Greene, R. A.
Breazeale, E. L. und Greene, R. A. Bestimmung von Kalk und Magnesium in Wasser 43.
Breazzano, A. Bestimmung der fungiciden Wirkung von Holzkonservierungsmitteln 64.
Brecher, Cornelia siehe Gangl, J.
Breckpot, R. siehe Spectrochimica Acta.
Breisch, K. siehe Chalupny, K.
Brennecke, Erna. Schwefelwasserstoff als Reagens in der qualitativen Analyse. „Die chemische Analyse", Band 41. 130 [L].
Briau, A. siehe Terlet, H.
Bright, W. M. und Miller, E. L. Salzbrücke für elektrometrische Messungen 322.
Briner, E. Bestimmung von Ozon in der Luft 190.
Brinn, J. Schnellbestimmung des Mangans in kobaltlegierten Stählen 364.
Brischke, G. W. A. Betriebsstörungen bei der Bierbereitung 133 [L].
Brot, M. und Albarranc, A. Bestimmung von Cellulose 57.
Brown, K. W. und Villaruz, P. A. Bestimmung der Wasserhärte 42.
Brown, W. H. siehe Heck, Kathrin.
Bruce, R. J. und Denley, P. G. Über die Maleinsäureanhydridzahl oder Dienzahl 281.
Brückner, K. Bestimmung der Legierungselemente in Rotguß- und Bronzematerialien 272.

Bruiltet, A. siehe Leroide, J.
Brumberg, J. M. Anwendung der Luminescenzanalyse bei der Sortierung von optischem Glas 460.
Bryant, J. T. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Bryant, St. A. siehe Campbell, W. G.
Budsko, S. I. siehe Lanin, W. A.
Bullis, D. E. Colorimetrische Bestimmung der Hopfenweichharze 281.
Bunzelman, N. Analytische Überwachung der Fabrikation von Phenyl- und Tolylperisäure 289.
Burgdorf, K. Prüfung von Waschmitteln 226. — Seifenanalyse 227.
Burkser, E., Milgewskaja, W. L. und Feldmann, R. W. Bestimmung des Sauerstoffs in flüssigem Stahl 429.
Burksser, J. S. und Burksser, W. W. Bestimmung von Jod und Brom in der atmosphärischen Luft 190.
Burksser, W. W. siehe Burksser, J. S.
Butenandt, A., Haworth, W. N., Kögl, F., Späth, E. und Zechmeister, L. Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. 2. Band 171 [L].
Butenko, G. A. siehe Sanko, A. M.

Caldwell, W. E. und McLeod, K. N. Bestimmung von Gold und Silber in Cyanidlösungen 349. — Bestimmung kleiner Mengen von Gold und Silber 435.
Caldwell, W. E. und Smith, L. E. Bestimmung von Gold und Silber in Cyanidlösungen 349.
Calfee, R. K. siehe McHargue, J. S.
Calfee, R. K. und McHargue, J. S. Spektralanalytische Bestimmung von Bor 340.
Calingaart, G. siehe Edgar, G.
Calò, A. und Muntoni, F. Reagens für Mehlbleichmittel 188.
Calvery, H. O. Nachweis von Lysin 231.
Cameron, A. E. Glaselektrode 325.
Campbell, F. H. und Hook, R. H. Reduktion von Eisen^{III}-salzlösungen mit metallischem Quecksilber 416.
Campbell, W. G. und Bryant, St. A. Probenherstellung bei der Holzanalyse 64.
Campbell, W. G. und Smith, L. H. Pentosanbestimmung bei der Holzanalyse 63.
Cândea, C. und Macovski, E. Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Naturbenzinen 216.
Cardon, R. siehe Hoffman, W. S.
Carnahan, F. L. siehe Rescorla, A. R.
Carnot, P. und Mauban, H. Nachweis von Lipase 279.
Carpenter, Ch. siehe Berl, E.
Carriquiriborde, P. J. Bestimmung der Bestandteile in erhärteten Betonen 451.
Carter, N. M. siehe Tully, P. P.
Cartiaux, J. siehe Meurice, R.
Cavett, J. W. siehe Holdridge, C. E.
Cavett, J. W. und Holdridge, C. E. Bestimmung von Chlorid in biologischen Stoffen 67.
Chaikina, S. siehe Fioletowa, A. F.
Chalupny, K. und Breisch, K. Bestimmung von Aluminium neben Eisen 20.
Chandlee, G. C. siehe Simpson, C. T.
Chanmugam, W. R. siehe Edwards, F. W.
Charitschkoff, K. Bestimmung von Aluminium neben Eisen und Phosphor 19.
Chatfield, J. N. siehe Kassner, J. L.
Cherasskowa, J. und Korssunskaja, J. Direkte Bestimmung von Kautschuk 59.
Cherasskowa, J., Korssunskaja, J. und Weissbrut, L. Maßanalytische Bestimmung von Dithiocarbamat 380.
Cherpillod, F. Analyse des Kryoliths 288.
Chinoy, J. J. Bestimmung der Stärke in Blättern 54.
Cholmjanskaja, S. M. siehe Kutowski, M. J.
Chotzialowa, W. F. Schnellbestimmung von Borsäure, Zink- und Eisen im Zinkelektrolyten 277.
Christy, R. K. und Robson, W. Bestimmung von Chlorid in Blut und Harn 68.
Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.
Clark, N. A. Bestimmung geringer Mengen Mangan in Salzlösungen 370.

Clarke, F. W. und Washington, H. S. Lithiumgehalt in Silicatgesteinen 5.
Clauder, O. siehe Schulek, E.
Clause, F. siehe Travers, A.
McClellan, B. A. siehe Hildebrand, F. C.
McClelland, J. A. C. und Whalley, H. K. Spektralanalyse von Magnesium- und Aluminiumlegierungen 103.
Clennell, J. E. Bleierzprüfungen 276.
Clough, K. H. Bestimmung des Ölgehaltes von Ölsand, Baumwollsaatöl, Ölkuchen usw. 179.
Conant, J. B. siehe Kelley, G. L.
Cone, R. M. und Davis, L. H. Wasserbestimmung in Tabaken 202.
Conway, E. J. Bestimmung von Harnstoff 151.
Cooley, Mary siehe Poe, Ch. F.
Cope, C. L. Titrimetrische Bestimmung von Sulfat in biologischen Substanzen 73.
Corbaz, A. siehe Wenger, P.
Cotti, A. Betriebsmäßige Manganbestimmung 366.
Coull, J. siehe Manning, J. J.
Coulson, D. C. siehe Wiley, G.
De Courcy, P. siehe Nelson, A. F.
Crafts, W. siehe Egan, J. J.
Craig, D. Bestimmung der Diarylamine in Kautschukwaren 380.
Crespin, D. siehe Gilard, P.
Crossley, H. E. Eisentitration mit Dichromat und Diphenylcarbazid als innerem Indikator 417.
Crowell, W. R. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Curtin, W. H. Bestimmung des Ölgehaltes von Ölsand, Baumwollsaatöl, Ölkuchen usw. 179.
Cuthbert, L. A., Williams, D. und McNutt, J. E. Bestimmung der Nichtgerbstoffe in Gerbextrakten 141.
Cuthbertson, D. P. und Tompsett, S. L. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in biologischen Substanzen 71.

Dacheux, P. siehe Woog, P.
Dallemagne, M. J. Glaselektroden 327.
Danet, R. Bestimmung von Phosphat in Wässern 187.
Daniels, T. C., Emery, B. und Prather, Dorothy. Photometrische Bestimmung von Vanillin in Vanilleauszügen 52.
Davenport, J. E. siehe Evans, R. N.
Davies, D. R. und Davies, W. C. Bestimmung der Phosphorsäure in biologischen Substanzen 75.
Davies, W. C. siehe Davies, D. R.
Davis, G. H. B. siehe Dean, E. W.
Davis, L. H. siehe Cone, R. M.
Dawydow, A. L. siehe Zanko, A. M.
Dean, E. W. und Davis, G. H. B. Berechnung des Viscositätsindex 65.
Dean, L. A. und Truog, E. Bestimmung von Mangan und Magnesium in Silicaten und Böden 372.
Dechigi, M. Nachweis von Margarine in Butter 136.
Degering, E. F. siehe Boyd, T.
Delory, G. E. siehe King, C. J.
Demant, V. siehe Feigl, F.
Denley, P. G. siehe Bruce, R. J.
Dennis, J. W. Bestimmung des freien Kalkes in Zementen 453.
Deretschinskaja, A. siehe Ginsburg, S.
Dhéré, Ch. Die Fluorescenzspektralanalyse beim Studium der biologischen Stoffe 172.
Dias da Silva, R. Unterscheidung von mineralischen und verseifbaren Ölen 178.
Dickinson, D. Anwendung von fluorescierenden Indikatoren in der Acidimetrie von gewerblichen Abwässern 292.
Dickson, A. D., Otterson, H. und Link, K. P. Bestimmung von Uronsäure 235.
Diemair, W. und Herrmann-Tross, G. Mikroverfahren zur Lebensmitteluntersuchung 375.
Diepschlag, E. und Horn, E. Umsetzungen der Oxyde des Eisens mit Eisen-, Mangan- und Calciumsulfid 426.
Dikanskaja, S. L. siehe Kiesewetter, W. W.; Ljubin, B. P.
Diller, I. M. Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure 152.
Dirr, K. und Schade, H. L. Bestimmung von Kreatin 153.
Ditz, H. Bestimmung des Mangandioxydgehaltes im Braunstein 361.
Dole, M. Glaselektroden 329, 330. Siehe auch Gabbard, J. L.

Dole, M. und Wiener, B. Z. Temperaturstudien über den Fehler der Glaselektroden 328.
Donahoe, Clarence siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Dostál, J. siehe Vondráček, R.
Dranitzyn, B. N. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in der Lederindustrie 142.
Dranowski, A. B. Jodometrische Bestimmung von Arsenaten, Arseniten und Chloraten nebeneinander 352.
Dreblow, E. S. siehe Twyman, F.
Drotschmann siehe Ploetz.
Dubinski, A. P. und Kopylow, I. G. Bestimmung von Mangan in Gußeisen und Stahl 366.
Dubrisay, R. Messung der Grenzflächenspannung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten 50.
Dubrul, L. siehe Gilard, P.
Dubský, J. V. und Trtílek, J. Bestimmung von Chlorid in biologischen Stoffen 68.
Duchert, R. siehe Wenger, P.
Dudinski, M. N. und Nikiforow, W. K. Berechnung des Heizwertes eines flüssigen Brennstoffes 208.
Duffendack, O. S. und Wolfe, R. A. Spektralnachweis von Spuren Blei, Kupfer, Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom, Strontium, Calcium, Magnesium, Silicium in kaustischen Lösungen 124.
Dupont, G. Analyse von Harzsäuren 291. — Siehe auch Grignard, V.
Duquénois, P. Bestimmung des pH-Wertes in Teigwaren 189.
Duval, C. und Fauconnier, P. Mikronachweis von Gold ohne Reagens 347.
Duval, C. und Mazars, G. Tüpfelnachweis von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen nebeneinander 121.

Ebert, L. und Waldschmidt, E. Bestimmung der Korngröße von feinpulverigen Stoffen 63.
Eckardt, B. siehe Tropp, C.
Eddy, C. W. und De Eds, F. Bestimmung von Phenothiazin in Spritzrückständen auf Äpfeln 52.
Eder, T. Beurteilung von Kaolin 458.
Edgar, G. und Calingaart, G. Bestimmung von Bleitetraäthyl 215.
De Eds, F. siehe Eddy, C. W.
Edwards, F. W., Nanji, H. R. und Chanmugam, W. R. Bestimmung von Dextrin in Gegenwart von Stärke und Zucker 193.
Eegriwe, E. Zum Nachweis von Cadmium und Magnesium 98.
Egan, J. J., Crafts, W. und Kinzel, A. B. Bestimmung des Sauerstoffs in Stählen 429.
Ehlers, R. W. siehe Harned, H. S.
Eisner, A. siehe Fisher, C. H.
Elkins, H. B., Hobby, A. K. und Fuller, J. E. Bestimmung organischer Halogenverbindungen als atmosphärische Verunreinigungen 190.
Ellis, E. W. Bestimmung von Blei in der Doktorlösung 215.
Ellmer, A. Untersuchung der Haftbarkeit von Riechstoffen 67.
Emery, B. siehe Daniels, T. C.
Enders, C. Beurteilung von Gerste und Malz 41.
Enders, C. und Kärnbach, K. Messung von Hefemengen 207.
Engel, A. L. Unterscheidung von Quarz und Feldspat 121.
Enning, W. Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in kohlenstoffhaltigen Bleikonzentraten 93.
Enß, J. Analyse von im Glas eingeschlossenen Gasblasen 461.
Epple, W. F. und Horrall, B. E. Bestimmung der Reinheit von Fett, besonders in Eiscreme 174.
Erényi, G. Nachweis von Zink neben Eisen 109.
Espil, L. und Genevois, L. Mikrobestimmung von Vitamin C 184.
Esty, J. A. siehe Townsend, C. T.
Evans, H. E. siehe Hamer, P.
Evans, R. N. und Davenport, J. E. Untersuchung von Isolieröl 225.

Fainberg, P. B. siehe Komar, N. P.
Fauchon, L. Colorimetrische und maßanalytische Bestimmung von Antimon 277.
Fauconnier, P. siehe Duval, C.
Faure, A. und Pallu, R. Anwendung der Capillaranalyse bei Fetten 182.
Feigl, F. und Demant, V. Farbreaktion für Selen 267.
Feil, E. Phenolbestimmung in Teeren 285.
Feldmann, R. W. siehe Burkser, E.

v. Fellenberg, Th. Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf 44. — Untersuchung über das Jodniveau von Trinkwasser 45.
Ferdmann, D. Bestimmung von Pentose 156.
Ferguson, W. S. Bestimmung von Carotinoiden 232.
Ferguson, W. S. und Bishop, G. Bestimmung von Carotin in Ackerbauprodukten 231.
Ferrari, C. Bestimmung von Aluminium neben Eisen und Phosphor 19.
Ferrey, G. J. W. Bestimmung von Mangan im Eisen-Mangancitrat 301.
Ferrich, M. Trennung der EisenIII- und Aluminium-Ionen von den Erdalkalien 415.
Ficklen, J. B. siehe Stratton, R. C.
Fiedler, H. Bestimmung von Vitamin E in Weizenkeimlingen 185. — Siehe auch Kaufmann, H. P.
Finkelstein, W. S. und Tartakowski, I. S. Wasserstoffelektrode 330.
Fioletowa, A. F. und Chaikina, S. Bestimmung von Eisen 422.
Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete. Bestimmung kleiner Mengen Cadmium mit Dithizon 432.
Fischer, J. Nachweis von Spuren Phosphor und Arsen in Platinmetall 111.
Fischl, F. Nachweis und Bestimmung von Fructose in Gegenwart von Glucose 449.
Fisher, C. H. und Eisner, A. Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffölen 218.
Fleischhauer, H. siehe Glimm, E.
Fleury, P. und Marque, J. Molybdomanganimetrie des Eisens 418.
Flieg, O. Bestimmung der Milchsäure in Sauerfutter 234.
Florentin, D. Bestimmung des Fettes in Käse 184. — Siehe auch Thiellement.
Florkin, M. Bestimmung von Harnsäure 153.
Foglino, N. siehe Prever, V.
Fokina, M. K. Entfernung von Arsen aus metallischem Zink 352.
Fokina, N. S. Bestimmung von Sulfit in Gerbextrakten 143.
Forgačs, Th. siehe Bognár, G.
Forster, R. B., Uppal, I. S. und Venkataraman, K. Messung der Feinheit von Kaolin 460.
Fořt, J. Volumetrische Fettbestimmung in Milcherzeugnissen 56.
Foschini, A., und Talenti, M. Über die Bestimmung des Formaldehyds. II. Mitteilung: Neues Verfahren mit Ammoniak 94.
Foulger, J. H. Farbreaktion für Hexosen 449.
Fox, J. J. Raumbeständigkeitsprüfung für Zement 454.
Franklin, G. L. siehe Rendle, B. J.
Fraps, G. S. Bestimmung des Stickstoffs in Futtermitteln 234.
Freeman, H. F. siehe Peterson, W. J.
Freses, A. T. Farbreaktion auf Vitamin C 185.
Freudenberg, K. Lignin 171.
Fried, B. I. siehe Alimarin, I. P.
Friedl, W. siehe Galle, E.
Friedrich, A. und Mandl, F. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in biologischen Substanzen 71.
Frocrain, I. siehe Lasausse, E.
Fromm, F. Bestimmung des Pyrrolgehaltes von fermentierten Tabaken 200.
Fry, E. M. siehe Rescorla, A. R.
Fujita, A. und Okamoto, K. Bestimmung des Blutzuckers 154.
Fuller, J. E. siehe Elkins, H. B.
Furman, N. H. und Wilson jun., E. B. Bimetallelektrodensystem 423.

Gabbard, J. L. siehe Amis, E. S.
Gabbard, J. L. und Dole, M. Fehlermöglichkeiten der Glaselektrode 329.
Gad, G. Bestimmung von Nitraten in Wasser bei Gegenwart von Nitriten 46.
Gad, G. und Naumann, Käte. Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Aluminium in Wasser 47. — Colorimetrische Fluorbestimmung in Wasser 48.
Galachow, F. J. Schnellanalyse von Korund 279.
Galle, E. und Friedl, W. Über das C. G. Burna-Gascolorimeter 66.
Gangl, J. und Brecher, Cornelia. Bestimmung des Bleigehaltes in Lötmaterialien 32.
Gant, V. A. Osmoskop 294.

Gant, V. A. und Shaw, H. D. Geruchsbestimmung in klimatisierten Räumen 294.
Gascon, J. und Scheggia, E. R. Bestimmung des Eigehaltes in Vanilleeis 50.
Gassnikow, A. N. siehe Petrow, I. S.
Gatterer, A. Spektralanalytische Bestimmung von einzelnen Gasen und von Gasgemischen 333. — Siehe auch Spectrochimica Acta.
Gatterer, A. und Junkes, J. Bestimmung kleinster Mengen Europium in Samarium 103. — Spektralanalytische Bestimmung von Europium in Samarium 341, 342.
Gazzi, V. Spektralanalytische Untersuchung der Trockenrückstände von Mineralwässern 337.
Geddes, W. F. und Lehberg, F. H. Bestimmung von Brom in bromathaltigen Mehlen 39.
Genevois, L. siehe Espil, L.
Génin, G. Identifizierung von Roquefortkäse 56.
Gerlach, W. siehe Spectrochimica Acta.
Gerlach, W. und Riedl, Else. Spektralanalytische Bestimmung von Barium in Radium 339.
Germuth, F. G. Quantitative Fällung manganiger Säure aus MnII-salzlösungen 369.
Ghimicescu, Gh. Trockenextraktbestimmung von Wein, Essig und Bier 195. — Mikroanalyse von Essig 376.
Ghimicescu, Gh. und Kotsis, G. Über die Reaktion von Björklund 50.
Gibson, K. S. Spektroskopische Bewertung der pflanzlichen Öle 224.
van Giffen, H. J. Untersuchung von Stannoxyltabletten 302.
Gilard, P., Dubrul, L., Jamar, F. und Crespin, D. Untersuchung von kaliumfreiem Glas 460.
Gildowskaja, S. S. siehe Sklowskaja, O. M.
Ginsburg, L. B. siehe Lurje, J. J.
Ginsburg, S., Deretschinskaja, A. und Kissin, I. Bestimmung der „Knorpeln" in speziellen SK-Typen 61.
Giri, K. V. Mikronachweis von Vitamin C 383.
Giri, K. V. und Bhargava, P. N. Unterscheidung der Öle durch die enzymatische Hydrolyse 279.
Giuliani, G. und Riparbelli, R. Bestimmung von Maismehl in Weizenmehl 35.
Givaudon, J. siehe Woog, P.
Glimm, E., Kludzinski, L. und Fleischhauer, H. Nachweis ranziger Fette 182.
Glimm, E. und Semma, A. Farbreaktionen von o-Oxybenzaldehyden mit Ketonen 184.
Goldman, F. H. Bestimmung von Quarz in Industriestaub 278.
Goudet, H. J. Schwefel- und selenhaltige Abkömmlinge mit Säurecharakter 172.
Graf, O. und Walz, K. Prüfung von Beton auf Wasserdurchlässigkeit 62.
Grahmann, W. Bildung von Mischkrystallen 414.
Gramadzkis, J. Bestimmung des Methylalkohols in Gärungsprodukten 206.
de Gramont, A. Spektralanalytischer Spurennachweis der Alkalimetalle 336.
Grant, J. Bestimmung von freiem Chlor in Trinkwasser 42.
Greene, R. A. siehe Breazeale, E. L.
Greene, R. A. und Breazeale, E. L. Nachweis und Bestimmung von Cyaniden in Wasser 47.
Griffith, F. S. siehe Kolthoff, I. M.
Grignard, V., Dupont, G. und Locquin, R. Traité de chimie organique. Band X 172 [L].
Grimm, H. G., Peters, C. und Wolff, H. Über neuartige Mischkrystalle 413.
Gróf, P. siehe Jendrassik, L.
Großfeld, J. Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten 133. — Untersuchung der Speisefette 173.
Großfeld, J. und Höll, K. Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten 133.
Großfeld, J. und Schwarz, K. Nachweis einer künstlichen Färbung von Eierteigwaren 38.
v. Großmann, O. Maßanalytische Nickelbestimmung 308.
Grube, O. Bestimmung von Eisen in Nickelbädern 429.

Grün, R. und Tiemeyer, R. Prüfung von Betonzuschlagstoffen auf unerwünschte Beimengungen 452.
Grundmann, W. siehe Hiltner, W.
Grundmann, W. und Pietsch, A. Potentiometrische Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 385.
Guanzon, G. A. und Sandstrom, W. M. Uronsäuregehalt im stickstoffreien Extrakt von Futtermitteln 234.
Gudriss, N. M. siehe Borowik, S. A.
Günther, P. L. und Paneth, F. A. Spektralanalytischer Nachweis kleinster Wasserstoff- und Neonmengen in Helium 333.
Guillaume, A. und Schweitzer. Bestimmung der Chinaalkaloide in Aperitifs 205.
Guillot, L. siehe Vizern.
Gunsalus, I. C. und Stark, C. N. Nachweis coliartiger Keime in pasteurisierter Milch 56.
Guthe, Th. und Nygaard, K. K. Photoelektrische Bestimmung der Ascorbinsäure 184.
Gutsche, F. W. Bakterioskopische Untersuchung von Harzer Käse 55.
Guzmán, J. und Rial, M. Elektrolyse von Kobaltsalzlösungen 31.

Hackl, O. Verbesserung der Lithiumbestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen 1. — Bestimmung von Lithium in Mineralwässern 1.
Hafner, P. G., Swinney, R. H. und West, E. O. Bestimmung der Oxysäuren in Fetten 180.
Hagemann, B. siehe Bömer, A.
Hagues, G. und Hartley, A. W. D. Gravimetrische Bestimmung des α-Hopfenharzes 195.
Hahn, Fr. L. und Leimbach, G. Bestimmung von Aluminium 18.
Haitinger, M. Fluorescenzanalyse 140.
Halla, F. und Ritter, F. Mikronachweis für anorganisch gebundenes Chlor, Brom und Jod 267.
Halls, E. E. Bestimmung des Palladiums in Palladium-Silber-Legierungen 437.
Halse, O. M. Bestimmung von Holzschliff in Papier 58.
Halverson, J. O. und Smith, F. H. Extraktion von Gossypol 172.
Hamer, P. und Evans, H. E. Bestimmung von Magnesia in Wasser 43.
Hammett, L. P. siehe Rosenthal, R.
Hanuš, J. und Hovorka, V. Bleibestimmung nach der Sulfitmethode 276.
Hanuš, J. und Vorišek, F. Trennung des Eisens vom Nickel 424.
Harden, A. und Norris, R. V. Reaktion auf Kreatin 154.
Harding, V. J. und Nicholson, Th. F. Anwendung einiger Mikroorganismen zur Trennung von Zuckern 447.
Hare, W., Peterson, L. und Soler, G. Bestimmung des Gasgehaltes in geschmolzenem Stahl 429.
McHargue, J. S. siehe Calfee, R. K.
McHargue, J. S. und Calfee, R. K. Spektralanalytische Bestimmung von Bor 340.
Harington, C. R. Chemie der Jodverbindungen der Schilddrüse 171.
Harmer, W. J. Ausschaltung der Brückenpotentiale bei p_H-Bestimmungen 325.
Harned, H. S. und Ehlers, R. W. p_H-Bestimmung mittels der Wasserstoffelektrode 331.
Harral, J. C. Colorimetrische Bestimmung von Ammoniak in Wasser 44.
Harrod, D. C. siehe Morton, C.
Harry, R. G. Bestimmung von Mangan 359.
Hartley, A. W. D. siehe Hagues, G.
Hartmann, E. siehe Seebaum, H.
Hartong, B. D. Bestimmung der Kältetrübung von Bier 139.
Hartweg, L. siehe Kaufmann, H. P.
Haseman, J. F. Einwirkung verschiedener Elektrolyte auf die Tonbestimmung 457.
Haslam, J. und Moses, G. Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in kondensiertem Dampf 190.
Hastings, J. J. H. siehe Walker, T. K.
Hatakeyama, T. siehe Katsura, S.
Haugaard, G. Glaselektroden 327.
Haworth, W. N. siehe Butenandt, A.
Hazel, F. und Sorum, C. H. Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf das Ausflocken von Eisen$_{III}$-oxyd-Solen 426.

Hecht, F. Mikro-Silicatanalyse 438. — Mikro-Mineralanalyse 444.
Hecht, H. Bestimmung von löslichen Salzen in Ziegelei-Erzeugnissen 452.
Hecht, H., Pulfrich, M. und Hornke, W. Über die Kohlensäure in der Kalkprüfung 450.
Heck, Kathrin, Brown, W. H. und Kirk, P. L. Tropfanalyse von Glucose 155.
Hein, H. Calciumcarbonat-Titrierverfahren zur Untersuchung von Rohmehlen 457.
Heinze, R. und Marder, M. Bestimmung der Zündeigenschaften von Dieselkraftstoffen 222.
van Hengel, E. siehe Thiel, A.
Henle, F. Verbindung der Rhodizonsäure mit Barium 268.
Henry, L. siehe Henry-Cornet, J.
Henry-Cornet, J. und Henry, L. Spektrographische Bestimmung des Bilirubins 158.
Henzi, M. Bestimmung des Prozentgehaltes an Eigelb und Eiklar in Eierteigwaren 39.
Herrmann, E. Nachweis von kolloidem Ceroxalat 303.
Herrmann-Tross, G. siehe Diemair, W.
Herzfeld, E. siehe Verda, A.
Herzog, H. siehe Lorant, St.
Heß, L. Bestimmung der Schaumhaltigkeit kohlensäurehaltiger Getränke 194.
Hesse, G. Chromatographische Adsorptionsanalyse 140.
Heuser, O. siehe Strohecker, R.
v. Hevesy, G. und Levi, Hilde. Bestimmung von Europium in Gadolinium 342.
Heyes, J. Spektralanalytische Untersuchung von Gasgemischen 334.
Heyrovský, J. Polarographie 140.
Hildebrand, F. C. und McClellan, B. A. Zuckerbestimmung zur Messung der diastatischen Kraft 39.
Hilferding, K. siehe Abel, E.
Hillyer, J. C. Analyse von Mineralien, die reich an seltenen Alkalimetallen sind 288.
Hiltner, W. und Grundmann, W. Bestimmung von Kobalt mit Kaliumcyanid 395. — Bestimmung von Zink mit Natriumsulfid 396.
Hirst, E. L. Struktur und Synthese von Vitamin C (Ascorbinsäure) und seiner Analogen 171.
Hitchcock, D. I. pH-Bestimmungen mittels der Wasserstoffelektrode 331.
Hitchcock, D. I. und Taylor, Alice C. pH-Bestimmungen mittels der Wasserstoffelektrode 331.
Hladik, J. Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle 34.
Hoag, L. E. siehe Papish, J.
Hobby, A. K. siehe Elkins, H. B.
Hock, H. und Schrader, O. Bestimmung organischer Peroxyde in Kraftstoffen 216.
Hock, H. und Susemihl, W. Isolierung von organischen Peroxyden aus Kraftstoffen 216.
Hoeke, F. Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokoladen 51. — Unterscheidung von Vanillin und Bourbonal 195.
Hoekstra, J. siehe Nachtsheim, H.
Höll, K. siehe Großfeld, J.
Hönel, F. siehe Krumholz, P.
van der Hoeven, C. Bestimmung von Schwefelsäure in Leder 141.
Hoffman, E. J. siehe Ralston, A. B.
Hoffman, J. I. Bestimmung von Kobalt und Mangan im Stahl 363.
Hoffman, J. I. und Lundell, G. E. F. Bestimmung von Phosphorsäure 33.
Hoffman, W. S. Bestimmung des Zuckers in Harn und Blut 154.
Hoffman, W. S. und Cardon, R. Titrimetrische Bestimmung von Sulfat in biologischen Substanzen 73.
Hoffmann, Josef. Reaktionen auf verschiedene Oxydationsstufen des Mangans in Mineralien 117.
Hofmann, W. Triebbestimmungsapparat für Teige 37.
Holdrigde, C. E. siehe Cavett, J. W.
Holdrigde, C. E. und Cavett, J. W. Bestimmung von Chlorid in biologischen Stoffen 67.
Hook, R. H. siehe Campbell, F. H.
Horn, E. siehe Diepschlag, E.
Hornke, W. siehe Hecht, H.
Horrall, B. E. siehe Epple, W. F.
Horst, F. W. Filtration von Gerbstofflösungen zur Analyse 142.
Hoshi siehe Sato, A.
Hough, G. J. Colorimetrische Manganbestimmung in Gegenwart von Titan 370.
Hough, W. A. siehe Stratton, R. C.
Hovorka, V. siehe Hanuš, J.

Hoyt, S. L. und Scheil, M. A. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 429.
Hubbard, R. S. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in biologischen Substanzen 71.
Hughes, J. siehe Saifer, A.
Hughes, J. S. siehe Peterson, W. J.
Hunze, R. B. siehe Kassner, J. L.
Hynes, W. A. und Yanowski, L. K. Mikroskopische Reaktionen einiger Anionen mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat 128.

Indovina, R. Bestimmung von Brom in biologischen Stoffen 69.
Inoko, S. siehe Nakazono, T.
Internationale Kommission zum Studium der Fettsubstanzen. Fettuntersuchungsmethoden 179.
Ionescu, M. V. und Slusanschi, H. Stärkebestimmung 54.
van Itallie, L. Reaktion auf elementaren Schwefel 123.
Iversen, P. Bestimmung von Phosphor in biologischen Stoffen 464.
Iwanow, A. N., Pamjan, W. K. und Koldobenko, W. M. Bestimmung des Schlackengehaltes von Schlackenportlandzement 454.

Jackson, P. G. Dextrinanalyse 294.
Jagnjatinski, M. I. siehe Kossolapow, S. J.
Jamar, F. siehe Gilard, P.
James, L. H. Bestimmung von Mangan in salpetersäureunlöslichen Chrom-Nickel-Legierungen 365.
Jannin, J. Über die Funkenspektren des Rubidiums im weiten Ultraviolett 337.
Jansen, J. D. siehe Schut, W.
Jány, J. Qualitätsbeurteilung des Leders 297.
Jelinek, B. Bestimmung von Stickstoff in Mehlen 39.
Jendrassik, L. und Gróf, P. Bestimmung von Bilirubin 158, 159.
Jendrassik, L. und Polgar, A. Bestimmung von aromatischen Stickstoffverbindungen im Blut 149. — Bestimmung des Blutzuckers 154.
Jerschow, J. Bestimmung der Feuchtigkeit von Grünmalz 206.
Jerschow, W. Bestimmung der Maltose und der Dextrine in Würze und reifer Maische 207.
Jesser, H. Nachweis eines Farbstoffes in Teigwaren 38.
Jilek, A. und Vicovský, V. Trennung dreiwertigen Eisens von zweiwertigem Mangan 425.
Joachimoglu, G. und Panagopoulos, K. Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten im Harn 155.
Jones, H. W. Bestimmung von Eisen mit Dichromat 417.
de Jong, J. C. Bestimmung von Jod in Arzneimitteln 302.
Jordan, D. O. p_H-Messung mit der Glaselektrode 330. — Siehe auch Powney, J.
Josephs, F. siehe Kaufmann, H. P.
Joszt, R. Colorimetrische Bestimmung der Chromotropsäure in der technischen H-Säure 289.
Jowell, M. und Lawson, E. W. Bestimmung von Phosphatiden 79.
Junkes, J. siehe Gatterer, A.
Jurjewa, T. A. siehe Lanin, W. A.
Juza, R. und Langheim, R. Photometrische Nickelbestimmung 214.

Kärnbach, K. siehe Enders, C.
Kahler, L. siehe Sheen, R. T.
Kahn, B. S. und Leiboff, S. L. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in biologischen Substanzen 71.
Kaiser, H. Spektralanalyse von Aluminiumlegierungen 103.
Kalný, J. siehe Tomiček, O.
Kar, H. A. Bestimmung von Mangan in Chrom-Eisen-Kobalt-Legierungen 365.
Karaoglanov, Z. Empfindlichkeit des Nachweises von Blei- und Sulfid-Ion als Bleisulfobromid $[(PbBr)_2S]$ 311.
Karrer, P. und Keller, H. Bestimmung von Vitamin E in Weizenkeimlingen 185.
Kasakow, J. I. Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in der Asche von Torf und Sapropelen 211.
Kasarnowski, I. A. siehe Malkow, A. I.
Kassner, J. L., Hunze, R. B. und Chatfield, J. N. Elektrometrische Bestimmung des Mangans 373.
Katsura, S., Hatakeyama, T. und Tajima, K. Bestimmung der Lipoide im Blut 80.
Katzenellenbogen, P. D. siehe Toropow, N. A.
Katzoff, S. I. siehe Thornton jun., W. M.

Kaufmann, F. Bestimmung von metallischem Eisen in Brauneisensteinen, Minetten und Thomasschlacken 420.
Kaufmann, H. P., Baltes, J. und Josephs, F. Analyse von Riechstoffen und ätherischen Ölen 228.
Kaufmann, H. P. und Barich, H. Analyse von ätherischen Ölen 228.
Kaufmann, H. P. und Fiedler, H. Nachweis von Erucasäure in Fettgemischen 181.
Kaufmann, H. P. und Hartweg, L. Halbmikrobestimmung der Rhodanzahl von Fetten 180.
Kauko, Y. und Airola, A. Bezugslösung für pH-Messungen 324.
Keenan, J. A., Barrett, W. D. und Rutan, H. Resazurinprobe der Milch 189.
Keller, H. siehe Karrer, P.
Kelley, G. L. und Conant, J. B. Maßanalytische Nickelbestimmung 308.
Kemula, W. und Rygielski, J. Spektralanalytische Bestimmung des Berylliums in Mineralien und Gesteinen 337.
Kermarec, R. siehe Lasausse, E.
Kern, A. und Stransky, E. Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure 152.
Kiesewetter, W. W. und Dikanskaja, S. L. Bestimmung der Genießbarkeit von Gemüsespeisen 48.
Kind, W. A. und Shurawlew, W. F. Bestimmung der Hydratationswärme von Portlandzement 63.
Kind, W. W. Bestimmung der Zementfestigkeit gegenüber aggressiven Lösungen 453.
King, A. S. Empfindliche Spektrallinien des Europiums 341.
King, C. J. und Delory, G. E. Bestimmung der Phosphorsäure in biologischen Substanzen 76.
King, J. T. und Wolfe, S. E. Verbesserungen der Goldprobe 111.
King, R. M. Bestimmung der Basenlöslichkeit einiger Handelsgläser 461.
Kinzel, A. B. siehe Egan, J. J.
Kirchhof, H. Bestimmung von Brom in biologischen Stoffen 69.
Kirk, P. L. siehe Heck, Kathrin; Lindner, R.
Kissin, I. siehe Ginsburg, S.
Kittel, W., Schreiber, W. und Ziegelmayer, W. Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung 132 [L].
Klanfer, K. und Luft, A. Nachweis von Oxalsäure in Leder 143.
Klauer, Fr. Spektralanalytischer Nachweis von Wasserstoff in Helium und Argon sowie der beiden Edelgase in Wasserstoff 332.
Klebanski, A. L. und Rachlina, M. Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Chloroprenpolymeren 380.
Kleinmann, H. Nephelometrische Untersuchungen 240.
Kludzinski, L. siehe Glimm, E.
Knippenberg, E. siehe Rauterberg, E.
Knopf, A. Bestimmung von Quarz in Industriestaub 279.
Knorr, A. siehe Schild, E.
Knudsen, S. und Sörensen, A. Beurteilung der Größe der Wassertröpfchen in Butter 180.
Koch, J. R. siehe Orthmann, A. C.
Kögl, F. siehe Butenandt, A.
Köhler, B. Bestimmung von Fett in Leder 144.
Koene, C. P. siehe Sizoo, G. J.
Kohler, E. P. und Richtmyer, N. K. Untersuchung von Mineralölen 223.
Koifman, M. I. und Ssolowjewa-Almasowa, O. W. Beurteilung der Dispersität und der Struktur der Holzschliffmasse 57.
Koldobenko, W. M. siehe Iwanow, A. N.
Kolkwitz, R. Ermittlung der Sink- und Schwebestoffe in Wasser 188.
Kolthoff, I. M. siehe Sandell, E. B.
Kolthoff, I. M. und Griffith, F. S. Über die Nachfällung des Nickelsulfids durch Quecksilber-, Kupfer- und Zinksulfid 113. — Nachfällung des Zinksulfids aus salzsauren, zinkhaltigen Wismutlösungen 113.
Kolthoff, I. M. und Sandell, E. B. Bestimmung von Mangan 359.
Kolthoff, I. M. und Yutzy, H. C. Einfluß löslicher Bromide auf Silberchlorid in Gegenwart löslicher Chloride 129.
Komar, N. P., Ljubimow, P. J. und Minakow, W. A. Bestimmung von Nitroglycerindämpfen in Luft 53.
Komar, N. P. und Majewskaja, W. P. Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Luft 53.

Komar, N. P., Ssergunin, N. A. und Fainberg, P. B. Bestimmung von Alkohol- und Ätherdämpfen in Luft 53.
Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie. Calorimetrische Festsetzungen 107.
Kondo, Y. Praktische Anwendung der Mikroreaktion auf Alkalien 297.
Kopylow, I. G. siehe Dubinski, A. P.
Kordatzki, W. Taschenbuch der präktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe 3. Aufl. 104 [L].
Korenman, I. M. Nachweis von Permanganat-Ion 118. — Nachweis des Jod-Ions als Anilinperjodid 122.
Korssunskaja, J. siehe Cherasskowa, J.
Kossolapow, S. J. und Jagnjatinski, M. I. Bestimmung von Asphalten in Urteeren 219.
Kotsis, G. siehe Ghimicescu, Gh.
Kraemer, G. und Spilker, A. Bestimmung der Bromzahl 219.
Kreulen, D. J. W. Über physikalische und chemische Konstanten von Gasölen 222.
Krishnan, P. S. siehe Aiyar, S. S.
Kriwolutskaja, N. S. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer, Zinn und Cadmium neben viel Zink 31.
Krjukow, A. A. siehe Krjukow, P. A.
Krjukow, P. A. und Krjukow, A. A. Glaselektrode mit innerer Metallschicht 326.
Krumey, F. siehe Schäffner, A.
Krumholz, P. und Hönel, F. Mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen 270.
Krupenio, N. S. Bestimmung geringer Mengen Antimon durch innere Elektrolyse 31.
Krylewskaja, A. und Rodgorelskaja, D. Bestimmung der Tannide in Gerbstoffen 143.
Kubelka, V. Quellungsmessung mit Hautpulver und Gelatine 143. — Chemische Prüfung des pflanzlichen Leders 295.
Kubelka, V. und Němec, V. Bestimmung von Stickstoff, Fett und Feuchtigkeit in Leder 144. — Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit des Leders 295.
Kubík, J. siehe Tomiček, O.
Kuffner, F. siehe Späth, E.
Kulski, L. A. und Mitilino, G. M. Bestimmung des Katadynsilbers in Wasser 43.
Kushner, J. B. Schnellbestimmung von Gold in galvanischen Cyanidlösungen 347.
Kutowski, M. J. und Cholmjanskaja, S. M. Feuchtigkeitsbestimmung in Leder 296.

Labsin, G. A. Schnellbestimmung der Gerbstoffe 142.
Laird, F. N. Schnelle Fraktionierung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen 222.
Landesen, G. Einfluß von Salzen auf den Übergang des rosafarbenen Mangansulfids in grünes 368.
Lang, K. Bestimmung von Chlorid in biologischen Stoffen 68.
Lang, K. und Miethke, M. Über die Phosphatfraktionen in der Kuhmilch 77.
Langheim, R. siehe Juza, R.
Lanin, W. A., Ssiwerzew, A. P., Budsko, S. I. und Jurjewa, T. A. Bestimmung der Phenole im Schieferteerwasser 285.
Larocque, G. L. Messung der Druckeignung von Papier 58.
Larsen, L. M. Bestimmung von Mangan in Manganborat 359.
Larsen, R. G. Untersuchung von Mineralölen 223.
Larson, R. E. Bestimmung von Chlor im Wasser 46.
Lasausse, E., Kermarec, R. und Frocrain, I. Bestimmung von Glucose 155.
Lawson, E. W. siehe Jowell, M.
Lazar, O. und Meyling, A. H. Bestimmung von Glycerin in Tabak 205. — Potentiometrische p_H-Bestimmung 324.
Leander, K. siehe v. Schéele, C.
Leavenworth, C. S. siehe Vickery, H. B.
Leclère, A. Bestimmung von Aluminium neben Eisen und Phosphor 18.
Ledoux, E. Untersuchung der adiabatischen Adsorption mit Kieselsäuregel 294.

Lee, M. H. und Widdowson, E. M. Bestimmung von Harnstoff 151.
Lehberg, F. H. siehe Geddes, W. F.
Leiboff, S. L. siehe Kahn, B. S.
Leimbach, G. siehe Hahn, Fr. L.
Leipert, Th. Vorkommen von Brom im Organismus 69.
Leitmeier, H. Nachweis von Mangan in Mineralien und Gesteinen 368.
Lenaro, C. A. siehe Rossi, L.
Lenher, V. Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von freier Bromwasserstoffsäure 311.
McLeod, K. N. siehe Caldwell, W. E.
Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
Lepper, W. Bestimmung der Essig- und Buttersäure im Sauerfutter 237.
Leroide, J. und Bruiltet, A. Maßanalytische Bestimmung von Mangan 361.
Letonoff, T. V. und Reinhold, J. G. Colorimetrische Bestimmung der Sulfate in Blut und Serum 71.
Levi, Hilde siehe v. Hevesy, G.
Libman, O. M. siehe Stefanowski, W. F.
Lichtenau, A. L. Nachweis von Arsen in Säuren neben Phosphor- und Antimonwasserstoff 111.
Lieb, H. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Liebhafsky, H. A. und Winslow, E. H. Nachweis kleiner Mengen Blei und Kupfer 125.
van Liempt, J. A. M. und Visser, S. H. R. Spektralanalytischer Nachweis von Argon neben Stickstoff 332.
Lindner, R. und Kirk, P. L. Mikrobestimmung kleinster Mengen Calcium 461. — Mikrobestimmung von Phosphor 463.
Lingane, J. J. siehe Sandell, E. B.
Link, K. P. siehe Dickson, A. D.
Lintzel, W. und Monasterio, G. Bestimmung von Phosphatiden 80.
Ljubimow, P. J. siehe Komar, N. P.
Ljubimowa, L. A. siehe Miloslawski, N. M.
Ljubin, B. P. und Dikanskaja, S. L. Analyse von Kohlenhydratgemischen 192.
Locquin, R. siehe Grignard, V.
Löwe, F. Optische Messungen 141.
Lohmann, K. und Schuster, Ph. Bestimmung der Adenylphosphorsäure 156.
Lombardo, D. Maßanalytische Bestimmung von Mangan in Stahl, Gußeisen, Ferrolegierungen und Manganerzen 363. — Bestimmung von Mangan in salpetersauren Lösungen von Kobaltstählen 364.
Loofmann, H. siehe Alten, F.
Loomis, G. A. Bestimmung der Korngrößenverteilung von Porzellanerden 458.
Lorant, St. Bestimmung von Sulfat in biologischen Substanzen 72.
Lorant, St. und Herzog, H. Bestimmung von Sulfat in biologischen Substanzen 72.
Lorch, A. E. siehe Rosenthal, R.
Lothian, G. F. siehe Twyman, F.
Lowi, R. A. siehe Tananajew, N. A.
Luckow, C. Bestimmung des Alkohols auf aräometrischem und pyknometrischem Wege 206.
Luft, A. siehe Klanfer, K.
Lundell, G. E. F. siehe Hoffman, J. I.
Luque, A. B. Untersuchung der Haftbarkeit von Riechstoffen 67.
Lurje, J. J. und Ginsburg, L. B. Bestimmung von Blei in Blei-Zink-Erzen, Konzentraten und deren Verarbeitungsprodukten 276.
Lurje, J. J. und Troitzkaja, M. I. Elektrolytische Bestimmung von Cadmium 278.
Lusin, I. siehe Rossi, L.
Lutwak-Mann, C. siehe Parnas, J. K.
Lyons, C. G. und Appleyard, F. N. Bestimmung von offizinellen Eisenpräparaten 301.

Maass, O. Bestimmung der Konsistenz von Papierstoffsuspensionen 57.
Macarovici, C. Gh. siehe Spacu, G.
Macovski, E. siehe Cândea, C.
Mahr, C. Nachweis von Cadmium 115.
Maina, R. Nachweis eines Farbstoffes in Teigwaren 38.
Majdel, I. Bestimmung von Mangan in Erzen und Legierungen 362.

Majewskaja, W. P. Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Luft 190. — Siehe auch Komar, N. P.
v. Makray, J. Bestimmung von in Wasser absorbiertem Sauerstoff 292.
Malaprade, M. L. Maßanalytische Bestimmung geringer Mengen Mangan in Stahl- und Eisenerzeugnissen 367.
Malkow, A. I., Mischustin, I. U. und Kasarnowski, I. A. Bestimmung von Manganat- neben Permanganat-Ionen 362.
Malkow, A. M. Schnellbestimmung von Eisen 416.
Malm, M. G. siehe Wolf, K.
Malowan, L. S. Über eine neue Methode des qualitativen Goldnachweises 100. — Bestimmung von Zink und Kupfer 100.
Mandl, F. siehe Friedrich, A.
Mann, F. J. siehe Pummerer, R.
Mann, H. Metallographische Untersuchungen 140.
Manning, J. J. und Coull, J. Spektralanalytische Platinbestimmung in zahnärztlichen Legierungen und Juweliermetallen 344.
Marder, M. Mineralöluntersuchung auf Grund von Dichtebeziehungen 220. — Siehe auch Heinze, R.
Marinelli, R. Bestimmung des Glutins in Mehlen 188.
Marque, J. siehe Fleury, P.
Martin, F. siehe Wöhler, L.
Martin, F. L. Bestimmung von Fuselöl in Branntwein und Likör 206.
Martin, J. siehe Scheibe, G.
Martini, A. Mikro-Mineralanalyse 446.
Maschkowa, A. Untersuchung von kondensierter Milch 189.
Matejovský, Ch. Methode zur Aufzeichnung von Form und Porenbild der Backprodukte 38.
Mathesius, L. Bestimmung von metallischem Eisen, Oxydul und Sesquioxyd nebeneinander 420.
Matovinovič, V. siehe Solaja, B.
Matthews, H. siehe Nelson, A. F.
Matwejew, N. I. Trennung von Eisen und Thorium und Bestimmung des Thoriums 425.
Matz, W. Auswaschung und Absorption 141.
Mauban, H. siehe Carnot, P.
Mayer, Fr. siehe Nottbohm, F. E.
Mayer, Hermann. Das Wasserglas. 2. Aufl. 141 [L].
Mazars, G. siehe Duval, C.
Medvinsky, Rosa siehe Schmidt-Hebbel, H.
Medwedew, G. und Schelaumowa, A. Bestimmung der Zellzahl in Hefesuspensionen 207.
Meidinger, W. Photographische Schichten 141.
Meixner, H. Ausführung der Heparprobe auf Schwefel 124.
Mellet, R. Bestimmung von Nicotin 10.
Menschikoff, G. siehe Orechoff, A.
Merck, E. Organische Metallreagenzien 271 [L]. — Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferrokomplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis. 3. Aufl. 272 [L].
Metz, L. Prüfung von Kunststoffen 147.
van der Meulen, J. H. Jodometrische Bestimmung von Mangan neben Chrom 361.
Meurice, R. und Cartiaux, J. Bestimmung von Kochsalz in Nahrungsmitteln 49.
Meyer, Walter. Bestimmung von Formaldehyd 96.
Meyling, A. H. siehe Lazar O.
Michailowa, N. F. Bestimmung von Calcium- und Mangansulfid in Hochofenschlacken 367.
Miethke, M. siehe Lang, K.
Mihaéloff, S. Untersuchung der Multirotation von Honigen 49.
v. Mikusch, J. D. siehe Pelikan, K. A.
Milgewskaja, W. L. siehe Burkser, E.
Miller, C. F. Anwendung des Dithizons 126. — Colorimetrische Manganbestimmung 369.
Miller, E. L. siehe Bright, W. M.
Miller, E. S. Spektrophotometrische Analyse von Carotin- und Chlorophyllpigmenten 51.
Miloslawski, N. M., Ljubimowa, L. A. und Belogorskaja, L. A. Bestimmung von Arsen in metallurgischen Agglomeraten 352.
Minakow, W. A. siehe Komar, N. P.

Mischustin, I. U. siehe Malkow, A. I.
Mitchell, C. A. Prüfung von Speiseöl auf Trikresolphosphat 51.
Mitilino, G. M. siehe Kulski, L. A.
Mittasch, A. Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie 103 [L]. — Schopenhauer und die Chemie 104 [L].
Mitui, S. siehe Shioiri, M.
Mizuno, T. Schnellanalyse von Portlandzement 452.
Modzikowski, S. J. Bestimmung explosiver Gase in geringen Konzentrationen 293.
Mohs, K. Erkennung des inneren Gesundheitszustandes von Getreide 36.
Monasterio, G. siehe Lintzel, W.
Morsing, J. Mit Quecksilberkathode arbeitende Apparatur für elektrolytische Bestimmungen 30.
Morton, C. und Harrod, D. C. Bestimmung von Eisenzuckerverbindungen 301.
Moses, G. siehe Haslam, J.
Motzoc, Maria D. siehe Bălănescu, Gr.
Moyer, H. V. siehe Winter, P. K.
Müller. Bestimmung der Phosphorsäure in biologischen Substanzen 75.
Müller, Erich und Stein, W. Potentiometrische Bestimmung von Chrom 386.
Müller, Ernst und Stumpf, W. Über die Bestimmung von Jodid in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid 90.
Müller, Helmut. Bestimmung der Chloride in biologischen Stoffen.
Müller, R. Colorimetrische Bestimmung des Kleiefarbstoffes im Mehl 34.
Muntoni, F. siehe Calò, A.
Murray, W. M. und Ashley, S. E. Photometrische Bestimmung von Mangan, Nickel und Phosphor in Eisen und Stahl 374.
Murthy, G. N. Bestimmung von Flavin in Lebensmitteln 49.
Muttelet, C. F. siehe Vitoux, M.

Nachtsheim, H. und Hoekstra, J. Bestimmung der Zinnmengen auf verzinntem Kupferdraht 278.
Nagy, vitéz L. Mikrobestimmung der Alkalität des Tabakrauches 204. — Siehe auch Bodnár, J.
Naiduss, D. I. Oxydimetrische Bestimmung des Kaloriengehaltes von Nahrungsmitteln 48.
Nakazono, T. und Inoko, S. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure, der arsenigen Säure und des Antimons 353.
Nanji, H. R. siehe Edwards, F. W.
Nasarow, W. siehe Andrejew, N.
Nason, H. K. Bestimmung der Rohfaser in Futtermitteln 235.
Nath, M. C. siehe Basu, K. P.
Naumann, Käte siehe Gad, G.
Nedler, W. W. Spektralanalytische Untersuchung von Gold auf Platin, Silber und Kupfer 345.
Neißer, K. siehe Slotta, K. H.
Nelson, A. F., De Courcy, P., Matthews, H. und Robertson, C. J. Bestimmung von Glycerin in Fetten 136.
Němec, V. siehe Kubelka, V.
Nenadkewitsch, K. A. Elektrocolorimetrische Bestimmung geringer Manganmengen 373.
Neuber, F. Untersuchung von Asphalten und Teerpechen 455.
Nicholson, Th. F. Anwendung einiger Mikroorganismen zur Trennung von Zuckern 448. — Siehe auch Harding, V. J.
Nikiforow, W. K. siehe Dudinski, M. N.
Nims, L. F. p_H-Bestimmung mittels der Wasserstoffelektrode 331.
Nitchie, C. C. und Standen, G. W. Spektralanalytische Bestimmung von Platin 344.
Nolte, E. und Bandt, H.-J. Bestimmung flüchtiger organischer Säuren in Wasser 46.
Norman-Jensen, B. Bestimmung von Jod in organischem Material 400.
Norris, F. W. und Resch, C. E. Bestimmung von Uronsäure 235.
Norris, R. V. siehe Harden, A.
Nottbohm, F. E. und Mayer, Fr. Bestimmung des Bitterstoffes in blauen Lupinen 235.
McNutt, J. E. siehe Cuthbert, L. A.
Nygaard, K. K. siehe Guthe, Th.

Oakes, M. C. Feldprobe auf Phosphate 123.

Ohle, W. Bestimmung von Phosphat und Gesamtphosphor im Wasser 45.
Okamoto, K. siehe Fujita, A.
Oliensis, G. L. Bestimmung des Ausblutens von Dachpappen 286.
Ollgaard, E. Titrimetrische Bestimmung von Sulfat in Serum 73.
Olson, C. Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material 148.
Orechoff, A. und Menschikoff, G. Über Anabasin 199.
Orneas, O. C. Bierschaummessung 139.
Orthmann, A. C., Surak, J. G. und Koch, J. R. Messung der Enzymaktivität von Beizpräparaten 145.
Ott, G. M. Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht. 2. Teil: Anorganische Chemie. 3. Teil: Organische Chemie 105 [L].
Ott, M. Apparat zur Bestimmung von Vitamin C 186.
Otterson, H. siehe Dickson, A. D.
Owen, B. B. p_H-Bestimmung mittels der Wasserstoffelektrode 331.

Padova, R. Fette 172.
Paget, M. Bestimmung des Chlorgehaltes von Blutkörperchen und Plasma 69.
Pallu, R. siehe Faure, A.
Palmer, C. S. und Adams, R. Herstellung von Phenylarsinsäure 446.
Palwelew, W. T. Colorimetrische Bestimmung der Huminsäuren 209.
Pamjan, W. K. siehe Iwanow, A. N.
Panagopoulos, K. siehe Joachimoglu, G.
Paneth, F. A. siehe Günther, P. L.
Papish, J., Hoag, L. E. und Snee, W. E. Spektralanalytische Bestimmung von Fluor 346.
Park, B. Elektrometrische Bestimmung des Mangans 373. — Bestimmung kleinster Eisenmengen in Kupferdrehspänen 422.
Parnas, J. K. und Lutwak-Mann, C. Bestimmung der Adenylphosphorsäure 156.
Parnas, J. K. und Umschweif, B. Bestimmung von Pentose in Adenylnucleotiden 156.
Parsy, G. Glaselektrode mit innerer Silberschicht 326.
Paschke, B. Nachweis von Pferdefett in Mischungen mit Schweine-, Rinder- und Hammelfett 135.
Patch, O. G. Qualitätskontrolle von Beton 452.
Pawlow, S. A. Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Eiweißstoffen 145.
Pelikan, K. A. und v. Mikusch, J. D. Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten 134.
Pennycuick, S. W. und Woolcock, C. E. Schnellbestimmung von Gold in Goldsolen 435.
Percs, E. Nachweis von Fischölen und Tranen in Leinöl 136.
Peregud, J. Bestimmung der flüchtigen Beimengungen in der Luft bei der Herstellung von „Sowpren" 60.
Permutit Aktiengesellschaft. Bemerkung zu der Abhandlung „Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie" von O. Samuelson 102.
Péter, A. Nachweis und Bestimmung von Kuhkäse in Liptauer Käse 54.
Peter, R. Nachweis von Nicotin 204.
Peters, C. siehe Grimm, H. G.
Peterson, L. siehe Hare, W.
Peterson, W. J., Hughes, J. S. und Freeman, H. F. Bestimmung von Carotin in Futtermitteln 233.
Petrey, A. W. Spektralanalytische Bestimmung von Fluor in Wasser 346.
Petrow, I. S. und Gassnikow, A. N. Feuchtigkeitsbestimmung in Leder 296.
Pfefferkorn, K. und Boden, J. Tonerdefällung im Gang der rationellen Analyse 456.
Piccardi, G. Empfindliche Spektrallinien des Europiums 341.
Pien, J. Chemie des Butteraromas 182.
Pietsch, A. siehe Grundmann, W.
Piña de Rubies, S. Spektralanalytische Untersuchung des Rheniums 344.
Piña de Rubies, S. und Aguado, Josefina G. Spektralanalytische Untersuchung von Hafnium 343.
Pirtea, Th. I. Die gravimetrische Bestimmung des Antimons mittels o-Oxychinolins 26. — Analytische Anwendung von o-Oxychinolin 26.

Plantinga, O. S. und Rodden, C. J. Spektralanalytischer Nachweis von Lanthan, Yttrium und Ytterbium 343.

Platzmann, C. R. Prüfung von Hartbeton 61.

Ploetz und Drotschmann. Nachweis von Kupfer und Nickel aus elektrolytlöslichen Bestandteilen des Braunsteins 114.

Poe, Ch. F., Cooley, Mary und Witt, N. F. Bestimmung von Rohrzucker durch Invertase 450.

Polgar, A. siehe Jendrassik, L.

Poljakowa, L. B. Analyse der Gase in den Blasen des Glases 461.

Pond, W. F. Bestimmung des Gesamteisens in titanhaltigen Kaolinen 421.

Posorski, E. F. Bestimmung der Trockensubstanz in Maiskonserven 35. — Bestimmung von Vitamin C 49.

Potapenko, S. W. Bestimmung von Mangan und Eisen in Carbonatgesteinen 371.

Power. Titrimetrische Bestimmung von Sulfat in biologischen Substanzen 73.

Powney, J. und Jordan, D. O. p_H-Bestimmung in alkalischen Lösungen mittels der Glaselektrode 329.

Prather, Dorothy siehe Daniels, T. C.

Prausnitz, P. H. Bestimmung der Nichtgerbstoffe in Gerbbrühen 146.

Preiß, W. Über die Abrauchmethode nach B. Pfyl 199. — Oxydation des Nicotins mit Wasserstoffsuperoxyd 203. — Über ein Nebenalkaloid des Nicotins 203.

Preston, W. C. Bestimmung der Alkalität in Seifenlösungen 228.

Prever, V. und Foglino, N. Bestimmung des Bleitetraäthyls in Benzinen 212.

Pročke, O. und Uzel, R. Nachweis von Lithium als Lithium-Eisen^{III}-perjodat 6, 120.

Pulfrich, M. siehe Hecht, H.

Pummerer, R. und Mann, F. J. Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Chloroprenpolymeren 380.

Pye, D. J. siehe Bender, H.

Pyriki, C. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von fermentierten Tabaken 201.

Rachlina, M. siehe Kiebanski, A. L.

Raffaelli, D. Bestimmung zugesetzter alkalischer Substanzen in Milch 189.

Rajagopal, K. siehe Sankaran, G.

Ralston, A. B., Hoffman, E. J. und Stephens, E. S. Messung der Schlüpfrigkeit von Schmierölen 225.

Ralston, W. Bestimmung kleiner Mengen Nicotin 138.

Rapoport, S. Colorimetrische Bestimmung der Glycerinsäure 156. — Bestimmung der Phosphoglycerinsäure in Leber, Muskel und Hefe 157.

Rauterberg, E. und Knippenberg, E. Bestimmung des Stickstoff- und Eiweißgehaltes in der Pflanze 236.

Raybin, H. W. Farbreaktion für Saccharose 449.

Reihlen, H. Verbrennungsapparatur für organische Substanzen 258.

Reimers, F. Über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse 399.

Reinhold, J. G. siehe Letonoff, T. V.

Remesow, I. A. Nephelometrie der Amylase 240.

Remsen-Reihlen. Einleitung in das Studium der Chemie. 10. Aufl. 105 [L].

Rendle, B. J. und Franklin, G. L. Mikroskopische Unterscheidung von Casein- und Blutalbuminleimen in Sperrholz 292.

Renner, K. M. Bestimmung der Trockensubstanz in Speiseeis 50.

Resch, C. E. siehe Norris, F. W.

Rescorla, A. R., Fry, E. M. und Carnahan, F. L. Colorimetrische Bestimmung von Eisen in gebrauchten Maschinenölen 422.

Rhodes, E. O. und Volkmann, E. W. Bestimmung der Viscosität von Materialien hoher Konsistenz 456.

Rial, M. siehe Guzmán, J.

Rich, A. D. und Vollertsen, J. J. Polarimetrische Zuckerbestimmung in Eingemachtem 50.

Richtmyer, N. K. siehe Kohler, E. P.

Riedl, Else siehe Gerlach, W.

Rienäcker, G. Elektrometrische Maßanalyse 140.

Rikkert, I. J. Elektrolytische Analyse von Chromerzen 31.
Ring, O. Bestimmung der Rohfaser 139.
Ripan-Tilici, Raluca. Argentometrische Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator 305. — Maßanalytische Bestimmung des Nickel-Ions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbstoffindikator 308.
Riparbelli, R. siehe Giuliani, G.
Ripert, J. Untersuchung von Lavendelessenzen 66.
Rittenberg, S. C. siehe Zo Bell, C. E.
Ritter, F. siehe Halla, F.
Robb, G. P. siehe Archer, B. H.
Robertson, C. J. siehe Nelson, A. F.
Robinson, P. L. L. und Scott, W. E. Trennung des Eisen-Ions vom Aluminium-Ion 425.
Robson, W. siehe Christy, R. K.
Rodden, C. J. siehe Plantinga, O. S.
Rodgorelskaja, D. siehe Krylewskaja, A.
Roeder, G. Automatische Pipette für Milch 57.
Rojahn, C. A. siehe Autenrieth-Rojahn.
Roller, P. S. Bestimmung der Kornabstufung keramischer Pulver 288.
Rollwagen, W. Physikalische Erscheinungen der Bogenentladung und spektralanalytische Untersuchungsmethoden 103.
Romeyn jun., H. siehe Bonner, W. D.
Rordam, S. Bestimmung des freien Kalks im Zementklinker 62.
Rosanow, S. N. und Woskressenskaja, D. W. Colorimetrische Bestimmung von Mangan in Apatiten und Phosphoriten 371.
Roseman, R. siehe Thornton jun., W. M.
Rosenthal, R., Lorch, A. E. und Hammett, L. P. Über die Vorgänge an der Chinhydronelektrode 331.
Rossi, L., Lenaro, C. A. und Lusin, I. Nachweis von $Kobalt^{II}$ neben $Eisen^{III}$-Ionen 117.
Rubinski, N. siehe Barmitschewa, M. Bestimmung des Ölgehaltes von Leinsamen 180.
Rud, M. I. siehe Schapiro, M. J.
Rudy, H. Flavine 171.
Rueff, G. siehe Berl, E.
Ruff, W. Bestimmung kleiner Jodmengen in Organen 70.
Russanow, A. K. Spektralanalytischer Nachweis von Thallium, Indium und Cadmium 345.
Rutan, H. siehe Keenan, J. A.
Rygielski, J. siehe Kemula, W.

Säuberlich, K. Feststellung von Wassergehaltsspannen in Braunkohlenknörpeln 210.
Saifer, A. und Hughes, J. Reaktion auf Jod 126.
Sale, J. W. Untersuchung von Konserven und Marmeladen 191.
Salmon-Legagneur, F. Carbonsäuren 172.
Sandell, E. B. siehe Kolthoff, I. M.
Sandell, E. B., Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Maßanalytische Bestimmung von Mangan 360.
Sandell, E. B., Wishnick, Dorothy M. und Wishnick, Ethel L. Mikroreaktion auf Zink 119.
Sandermann, W. Analyse von Harzen und ätherischen Ölen 290, 291.
Sandstedt, R. M. Bestimmung des Triebes von Teigen 39. — Siehe auch Blish, M. J.
Sandstrom, W. M. siehe Guanzon, G. A.
Sankaran, G. und Rajagopal, K. Bestimmung des Blutzuckers 154.
Sanko, A. M. und Butenko, G. A. Trennung von Eisen, Titan und Aluminium mit Oxychinolin 20.
Sanko, A. M. und Stefanowski, W. F. Konstitution der Manganoxyde 374.
Sarudi (v. Stetina), I. Die Trennung des Kupfers von Zink und Nickel mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Neusilbers 13. — Bestimmung der Mineralbestandteile in pflanzlichen Stoffen 139.
Sato, A. und Hoshi. Bestimmung von Schwefel in Urin 73.
Sauber, J. L. und Worobjew, A. L. Aufschluß von Ferrosilicium 431.
Schade, H. L. siehe Dirr, K.
Schäffner, A. und Krumey, F. Bestimmung von Phosphorsäure in biologischen Substanzen 76.

Schak, A. F. Bestimmung der Menge und der Dichte von Chromextrakten und Brühen 146.
Schamssonowa, B. M. siehe Shurawlew, W. F.
Schapiro, J. Schnellbestimmung von Kochsalz in Nahrungsmitteln 48.
Schapiro, M. J. Entfärbung der blauen Jodstärke durch Gold-, Palladium- und Platinsalze 109. — Nachweis von dreiwertigem Antimon in alkalischer Lösung 111.
Schapiro, M. J. und Rud, M. I. Nachweis einiger Schwermetall-Ionen 125.
v. Schéele, C., Afzelius, I. und Leander, K. Bestimmung der Acidität von Kartoffelstärke 206.
Scheffer, F. E. C. und Treub, J. P. Glasfedermanometer 65.
Scheggia, E. R. siehe Gascon, J.
Scheibe, G. siehe Spectrochimica Acta.
Scheibe, G. und Martin, J. Anwendung der Emissionsspektroskopie zur lokalen Mikroanalyse 103.
Scheil, M. A. siehe Hoyt, S. L.
Schelaumowa, A. siehe Medwedew, G.
Schenk, C. Milchprüfschale 57.
Scherrer, J. A. Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in Blei-, Zinn- und Kupferlegierungen 353.
Schifrin, M. G. Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen 208.
Schild, E. und Knorr, A. Bestimmung des Wirkungsgrades von Ätzkalk 66.
Schleicher, A. Neue Bewertungen analytischer Methoden 81.
Schmalfuß, H. und Schmalfuß, Helene. Einfluß von Milch und Salz auf das Verderben von Margarine 181.
Schmalfuß, H. und Werner, H. Prüfung der Bäckerwaren auf Diacetyl und Methylacetylcarbinol 36.
Schmalfuß, Helene siehe Schmalfuß, H.
Schmidt, E. siehe Wöhler, L.
Schmidt, E. A. Colorimetrische Maltosebestimmung als Betriebskontrolle in der Bäckerei 38.
Schmidt-Hebbel, H. und Medvinsky, Rosa. Bestimmung der Ranzigkeit in stärkehaltigen Nahrungsmitteln 192.
Schneck, A. und Ziegler, M. Nachweis von Milcheiweiß in Wurst 191.
Schneider, Hans. Nachweis von Nitrat- neben Nitrit-Ionen 109.
Schöller, R. siehe Wenusch, A.
Schoeller, W. R. Mikronachweis von Niob und Tantal 445.
Schoental, R. Gravimetrische Bestimmung von Palladium 351. — Mikroreaktion des Palladiums 116.
Schollenberger, C. J. Titration von zweiwertigem Eisen in Silicaten 421.
Schorlemmer, K. Errechnung der Basizität 419.
Schpak, M. Analyse von Seifen auf Fettsäuren und Alkalität 229.
Schrabstein, R. A. Volumetrische Bestimmung der Calcium- und Magnesiumsalze 187.
Schrader, O. siehe Hock, H.
Schreiber, W. siehe Kittel, W.
Schröer, E. Mikronachweis von Schwefel 265. — Reaktion zwischen EisenII-Ionen und salpetriger Säure bzw. Salpetersäure 427.
Schtschepetow, A. M. Bestimmung der Abbindezeit von Puzzolan-Portlandzement 454.
Schütze, M. Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs im Zinkoxyd 241. — Ein neues Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen 245.
Schulek, E. und Clauder, O. Bestimmung des Schwefels in Arzneimitteln 299.
Schulek, E. und Szlatinay, L. Bestimmung des Schwefels in Verbindungen des Neosalvarsantyps 300.
Schuler, L. Zusammensetzung von Ziegeltee 52.
Schuster, Ph. siehe Lohmann, K.
Schut, W. und Jansen, J. D. Untersuchung von Ferrosilicium 430.
Schwabe, K. Potentiometrische Bestimmung von Chlorid und Hypochlorit in der Zellstoff- und Papierindustrie 58. — Glaselektrode in Hohlkörperform 326.
Schwarz, F. Schneller Nachweis von Aktivkalk in kaustisch gebranntem Magnesit 119.
Schwarz, K. siehe Großfeld, J.
Schwarze, P. Bestimmung des verdaulichen Rohproteins 237.

Schweitzer siehe Guillaume, A.
Schwiete, H. E. Bestimmung der Klinkermineralien in Portlandzementen 287.
Scott, F. W. Maßanalytische Bestimmung großer Mengen Mangan 359. — Bestimmung von Schlacken und Oxyden in Eisen und Stahl 430.
Scott, W. E. siehe Robinson, P. L. L.
Seber, L. siehe Bauer, K. H.
Seebaum, H. und Hartmann, E. Bestimmung kleinster Mengen Naphthalin im Koksofengas 211.
Seeles, H. siehe Amsel, O.
Seidess, A. S. und Ssweschnikowa, W. N. Bestimmung des dreiwertigen Eisens und der Basizität in $Eisen^{III}$-salzlösungen 419.
Sekino, M. Bestimmung von Mangan in Eisen, Stahl und Erzen 362.
Seljach, L. W. Berechnung der p_H-Werte zur Fällung der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff 130.
Semma, A. siehe Glimm, E.
Sergeant, S. V. Bestimmung von Holzschliff in Papier 58.
Settler, W. A. Bestimmung des Eisens im Elektrolyten von Galvanisieranlagen 31.
Setz, P. siehe Thannhauser, S. J.
Seuberling, O. siehe Tropp, C.
Sharlit, H. Bestimmung von Indoxylverbindungen im Serum 149.
Shaw, H. D. siehe Gant, V. A.
Shead, A. C. Identifizierung von Krystallen 130.
Sheen, R. T. und Kahler, L. Bestimmung des Schwefels in Öl 223.
Shellenberger, J. A. Erkennung hinreichend gemischter Teige 188.
Shimada, K. Gravimetrische Bestimmung des Dithiocarbamats in Kautschuk 380.
Shioiri, M. und Mitui, S. Bestimmung des $Eisen^{II}$-oxydgehaltes in Silicaten 444.
Shishacow, N. A. Elektrometrische Titration schwefelsaurer $Eisen^{II}$-sulfatlösungen 423.
Shreve, R. N. siehe Boyd, T.
Shukowskaja, S. S. Tonanalyse mit o-Oxychinolin 20.
Shukowskaja, S. S. und Baljuk, S. T. Analyse von Ton und Schamotte 20.
Shukowskaja, S. S. und Wolynetz, M. J. Bestimmung von Aluminium in Schamotte und Ton 20.
Shurawlew, W. F. siehe Kind, W. A.
Shurawlew, W. F. und Schamssonowa, B. M. Bestimmung der Aktivität der sauren hydraulischen Zusätze nach der Absorption von Methylenblau 454.
Siebeneck, H. Nachweis von Blei aus Äthylblei 214.
Siebert, H. siehe Winkel, A.
Sihvonen, V. Universalzelle für Elektrolysen 30.
Sikejew, G. A. Bestimmung der Feuchtigkeit von Torf 211.
Šimek, B. G. und Beránek, Z. Bestimmung der Bromzahl von Benzol 219.
Simpson, C. T. und Chandlee, G. C. Trennung des Titans und Zirkons von den meisten übrigen Elementen, besonders von Eisen 131.
Singh, M. Reaktionen des Quecksilbers 128.
Sizoo, G. J. und Koene, C. P. Bestimmung des Radongehaltes in Trinkwasser 187.
Sklowskaja, O. M. und Gildowskaja, S. S. Schnellanalyse von Cadmiumelektrolyten 32.
Skorecki, W. Jodometrische Sulfatbestimmung in Wasser 41.
Sliva, V. Bestimmung der Bromzahl und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzol 220.
Slotta, K. H. und Neißer, K. Bestimmung der Chlorogensäure in Kaffee 137.
Slusanschi, H. siehe Ionescu, M. V.
van Slyke, D. D. Analyse von Phosphorwolframsäure 230.
Smith, E. R. und Wojciechowski, M. Differentialmethode zur Messung von Dichteunterschieden 106.
Smith, F. H. Bestimmung von Gossypol in Baumwollsaatmehl 172. — Siehe auch Halverson, J. O.
Smith, G. F. und Bliss, H. H. Titration des Eisens mit basischem Quecksilberbromat 418.
Smith, John R. Aufbewahrung von Oleumproben 66.
Smith, L. E. siehe Caldwell, W. E.
Smith, L. H. siehe Campbell, W. G.
Smith, W. C. Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifungszahl eines Harzes 292.

Snee, W. E. siehe Papish, J.
Sörensen, A. siehe Knudsen, S.
Solaja, B. und Matovinović, V. Trennung von Eisen^{III}- und Kobalt^{II}-Ionen 425.
Soler, G. siehe Hare, W.
Sorum, C. H. siehe Hazel, F.
Soule, B. A. Elektrometrische Bestimmung des Eisen^{II}-oxyds in Silicaten und Mineralien 423.
Spacu, G. und Macarovici, C. Gh. Gleichzeitige Bestimmung von Kobalt und Nickel 435.
Spacu, P. Trennung des Eisens von Kupfer und Nickel 424. — Trennung dreiwertigen Eisens von Kobalt 424.
Späth, E. siehe Butenandt, A.
Späth, E. und Kuffner, F. Tabak-Alkaloide 172.
Spausta, Fr. Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft 53.
Spectrochimica Acta. 1. Band, 1. Heft 102 [L].
Spektor, S. E. siehe Bossin, A. G.
Spielhaczek, H. Beitrag zur Bestimmung des Fluors im Kryolith nach der Methode von A. Greefi 161.
Spilker, A. siehe Kraemer, G.
Spillane, J. H. Bestimmung von Mangan im Manganstahl 363. — Schnellbestimmung von Mangan in niedriggekohlten Stählen 366.
Spindeck, F. Bestimmung von Mangan in Kobaltstählen 364.
Ssergunin, N. A. siehe Komar, N. P.
Ssiwerzew, A. P. siehe Lanin, W. A.
Ssoljakow, S. P. Bestimmung von Magnesiumchlorid in Elektrolyten 32.
Ssolowjewa-Almasowa, O. W. siehe Koifman, M. I.
Ssweschnikowa, W. N. siehe Seidess, A. S.
Ssyromjatnikow, W. A. und Asstanina, A. A. Schnellanalyse von Carbonatgesteinen bei der Schürfung von Zementrohstoffen 454.
Stadler, F. siehe Abel, E.
Standen, G. W. siehe Nitchie, C. C.
Stark, C. N. siehe Gunsalus, I. C.
Stather, F. Gerbstoffanalyse 296.
Stefanowski, W. und Wisniewska, Jadwiga. Nachweis geringer Antimonmengen in metallischem Zinn 112.
Stefanowski, W. F. Bestimmung von Mangan neben Eisen 359. — Siehe auch Sanko, A. M.
Stefanowski, W. F. und Libman, O. M. Bestimmung von Mangan in Eisenlegierungen 349.
Steiger, B. Nachweis und Bestimmung metallorganischer Verbindungen 243.
Stein, W. siehe Müller, Erich.
Steopoe, A. Bestimmung der Kieselsäure im Portlandzement 453.
Stepanowitsch, I. P. Untersuchung von Peptisierungsprozessen bei der Proteolyse von Eiweiß 240.
Stephens, E. S. siehe Ralston, A. B.
Steuer, H. Zur Kenntnis der potentiometrischen Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 385.
Stevens, R. E. siehe Wells, R. C.
Strasny, E. Bestimmung der Nichtgerbstoffe in Gerbbrühen 146.
Stridde, W. Untersuchung von Buttergelbeck 37.
Stollenwerk, W. Untersuchung von Sauerfutter 237.
Stransky, E. siehe Kern, A.
Stratton, R. C., Fiecklen, J. B. und Hauck, W. A. Colorimetrische Bestimmung von Spuren an Mangan oder freiem Chlor 370.
Straub, K. Bestimmung von Eisen in Aluminium mit Oxychinolin 20.
Strock, W. Spektralanalytische Untersuchung über die Geochemie des Lithiums 334.
Strohecker, R., Vaubel, R. und Heuser, O. Schnellbestimmung des Eisengehaltes von Tetgwaren 188.
Stschigol, M. Nachweis von Quecksilber, Kupfer und Cadmium neben den meisten übrigen Kationen 109.
Stumper, R. Bestimmung des Eisens in feuerfesten Stoffen 428.
Stumpf, W. siehe Müller, Ernst.
Suetomi, H. siehe Tomiyama, T.
Surak, J. G. siehe Orthmann, A. C.
Susemihl, W. siehe Hock, H.
Swietoslawski, W. Notwendigkeit der Verwendung von Wasser in der Ebullioskopie und Tonometrie 106. — Klassifikation physikochemischer Messungen 106.
Swinney, R. H. siehe Hafner, P. G.

Szaffka, T. Über die Lösung des Eisen^{III}-chlorids in Äther 428.
Szalkowski, C. R. siehe Beal, G. D.
Szapla, K. Untersuchung von Gerbstoffrinden 146.
Szebellédy, L. und Ajtai, M. Reaktionen auf Vanadin 116. — Nachweis von Eisen 117.
Szlatinay, L. siehe Schulek, E.
Szonntag, E. Untersuchung eingesäuerter Futtermittel 237.

Tajima, K. siehe Katsura, S.
Talenti, M. siehe Foschini, A.
Tananajew, N. A. und Lowi, R. A. Fällung von Magnesiumhydroxyd in Gegenwart von Barium-, Strontium- und Calcium-Ionen 120.
Tananajew, N. A. und Woschtschinskaja, M. S. Nachweis von Chlorat-, Bromat- und Jodat-Ionen nebeneinander 123.
Taradoire, F. Nachweis und Bestimmung von Auripigment in Schellack 382.
Taranenko, I. Bestimmung der Alkalität im Butadienkautschuk 59.
Tartakowski, I. S. siehe Finkelstein, W. S.
Taylor, Alice C. siehe Hitchcock, D. I.
Taylor, D. M. Bestimmung von Phosphaten in natürlichen Wässern 47.
Tawanetz, I. W. Bestimmung der Aktivität der sauren hydraulischen Zusätze nach der Absorption mit Methylenblau 454.
Teitelbaum, M. siehe Berg, Rich.
v. Telegdy-Kováts, L. Bestimmung der Rohfaser 139.
Terem, H. N. Bestimmung von Barium und Blei 437.
Terlet, H. und Briau, A. Bestimmung von Eisen und Aluminium in Calciumphosphaten 432.
Terrier, J. Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate 193.
Thannhauser, S. J. und Setz, P. Bestimmung von Phosphatiden 80.
Thelen, E. Bestimmung der Viscosität von Materialien hoher Konsistenz 456.
Thiel, A. Absolutcolorimetrie 106 [L]; 274.
Thiel, A. und van Hengel, E. Absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens 273.
Thiellement und Florentin, D. Mineralstoffgehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Thomson, Th. A. Empfindliche Reaktionen auf Kupfer, Kobalt und Nickel 113.
Thornton jun., W. M. und Roseman, R. Bestimmung von Eisen neben Titan^{III}- oder Titan^{IV}-Ionen 419.
Thornton jun., W. M., Roseman, R. und Katzoff, S. I. Bestimmung zweiwertigen Eisens in Gegenwart von dreiwertigem Titan 419.
Thurston, R. R. und Weetman, B. Untersuchung von Asphaltemulsionen 455.
Tiemeyer, R. siehe Grün, R.
Tolmatschew, J. M. Spektralanalytische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium in Mineralien 337.
Tomiček, O. Oxydation des Vanadins in stark alkalischem Medium 132.
Tomiček, O. und Kalný, J. Potentiometrische Manganbestimmung 373.
Tomiček, O. und Kubík, J. Mercurometrische Bestimmung von Nitroprussiaten 279.
Tomiyama, T. Mikrobestimmung von Sauerstoff, Alkalität und Chlorid im Wasser 41.
Tomiyama, T. und Suetomi, H. Mikrobestimmung der Sauerstoffaufnahme von Wasser aus Permanganat 187.
Tompsett, S. L. siehe Cuthbertson, D. P.
Toole, E. siehe Andreadis, Th.
Toropow, N. A. und Katzenellenbogen, P. D. Bestimmung von freiem Magnesiumoxyd in Portlandzement 453.
Torricelli, A. Bestimmung von Ecgonin 239.
Tóth, G. siehe Zechmeister, L.
Totoiescu, D. Zur Ausfällung von Mangan als Sulfid 369.
Townsend, C. T., Esty, J. A. und Baselt, F. C. Zur Bestimmung der Sterilisierungsverfahren von eingemachten Früchten 50.
Trachtenberg, A. M. Bewertung der Qualität von Dinas 288.
Trappe, W. Bestimmung der Jodzahl 136.

Travers, A. und Clause, F. Nachweis und Bestimmung von Calciumaluminaten in hydraulischen Bindemitteln 286.
Treadwell, W. D. Oxydation von vierwertigem zu sechswertigem Uran 389.
Treub, J. P. siehe Scheffer, F. E. C.
Troitzkaja, M. L. siehe Lurje, J. J.
Tropp, C., Seuberling, O. und Eckardt, B. Mikrobestimmung des Phosphors im Liquor 78.
Trtílek, J. Mercurimetrische Mikrobestimmung des Silbers 436. — Siehe auch Dubský, J. V.
Truog, E. siehe Dean, L. A.
Tscherny, A. T. Bestimmung des Eisen(II)-oxyds in Braunsteinen 419. — Bestimmung des Eisens in Quarziten 428.
Tschirch, E. Titerstellung der 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung 303.
Tschumanow, S. M. und Axelrod, M. B. Colorimetrische Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft 53.
Tully, P. P. und Carter, N. M. Colorimetrische Untersuchung von Meerwasser 43.
Twyman, F. Spektrochemische Analyse im Jahre 1938 265 [L]. — Siehe auch Spectrochimica Acta.
Twyman, F., Lothian, G. F. und Dreblow, E. S. Spektrochemische Analyse mit dem Mikrophotometer 265.

Ulrich, W. Schnellbestimmung des Bleiäthylgehaltes von Betriebsstoffen 215.
Umbreit, W. W. und Wilson, P. W. Halbmikrobestimmung von basischem Stickstoff in Pflanzen 293.
Umschweif, B. siehe Parnas, J. K.
Union Internationale de Chimie. Bericht über die 13. Versammlung 106 [L].
Uppal, I. S. siehe Forster, R. B.
Urbányi, L. Bestimmung von gelöster Kieselsäure in Trink- und Naturwässern 47.
Uzel, R. siehe Pročke, O.

Vahlkampf, E. Beurteilung von Fleisch- und Tiermehlen 238.
Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
van de Velde, A. J. J. Bestimmung der organischen Substanzen in Trink- und Abwässern 42.
Venkataraman, K. siehe Forster, R. B.
Verda, A. und Herzfeld, E. Über eine einfache Schnellmethode zur quantitativen Schätzung von Nicotin 9.
Verein Deutscher Ingenieure. Verfahrenstechnik Folge 1939, Nr. 3 und 4 141 [L].
Vickery, H. B. und Leavenworth, C. S. Nachweis von Lysin 231.
Vicovský, V. siehe Jílek, A.
Villaruz, P. A. siehe Brown, K. W.
Visser, S. H. R. siehe van Liempt, J. A. M.
Vitoux, M. und Muttelet, C. F. Untersuchung von Fetten 181.
Vizern und Guillot, L. Bestimmung des Alkalis in Seifen 227.
Vlădescu, I. Bestimmung des Nicotins mit Kieselwolframsäure 205.
Vlădescu, I. und Zaporjanu, I. Bestimmung der Proteine des Tabaks 204. — Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Tabak 205.
Voiret, E. G. pH-Messung mittels einer Potentiometerbrücke für Wechselstrom 324.
Volkmann, E. W. siehe Rhodes, E. O.
Vollertsen, J. J. siehe Rich, A. D.
Vollmer, A. Bestimmung von Zinn, Blei, Kupfer, Messing und Zink in Überzügen auf Eisen 278.
Vondráček, R. und Dostál, J. Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels Phenols 217.
Vorišek, F. siehe Hanuš, J.
Voyatzakis, E. Reduktion von dreiwertigem Eisen 417.

Wagenaar, G. H. Färbungen von Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Mangansalzen mit Formaldoxim 127.
Wagenmann, K. Bemusterung von Erzen, Metallen, Zwischenprodukten und Rückständen 140. — Das Wägen 140. — Elektroanalytische Bestimmungsmethoden 140.
Wagner-Jauregg, Th. Über Adenosinphosphorsäure 156.
Wainer, E. Trennung des Eisens von Be, Al, Sc, In, Ti, Zr (Hf), Th, Bi und Cr 416.

Wakefield, E. G. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in biologischen Substanzen 71.
Waldschmidt, E. siehe Ebert, L.
Walker, T. K. und Hastings, J. J. H. Bestimmung von Hopfenharzen 282.
Walker, W. B. und Wild, J. L. Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokolade 51.
Walter, E. Bestimmung des Extraktgehaltes in Spirituosen 206.
Walters, H. E. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 371.
Walz, K. siehe Graf, O.
Wang, S. siehe Anger, V.
Washington, H. S. siehe Clarke, F. W.
Watanabe, K. Maßanalytische Bestimmung von Schwefeldioxyd im Portlandzement 453.
Watson, D. I. Untersuchung des Angriffes aggressiver Lösungen auf Mörtel 286.
Wawilow, N. W. Reagens auf Wismut 112.
Way, Katharine und Arthur, J. M. Spektralanalytische Bestimmung des Calciums in Pflanzenaschen 339.
Weeks, Mary Elvira. Titration von EisenII-Ionen mit Kaliumdichromat 417.
Weetman, B. siehe Thurston, R. R.
Weiland, H. siehe Alten, F.
Weisberg, L. Bestimmung von Gold mit Schwefelsäure 348.
Weiß, M. Nachweis von Urochromogen 160.
Weissbrut, L. siehe Cherasskowa, J.
Wells, R. C. und Stevens, R. E. Analyse des Pollucits 288. — Analyse von Mineralien, die reich an seltenen Alkalimetallen sind 288.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Corbaz, A. Mikrobestimmung von Kobalt mit Anthranilsäure 435.
Wenger, P., Duchert, R. und Blancpain, C. P. Reaktion auf Antimon 112.
Wenusch, A. Bestimmung der festen Bestandteile im Tabakrauch 195. — Beziehungen zwischen Glimmfähigkeit und Verbrennungswärme der Tabake 195. — Einfluß der Schnittbreite der Tabakblätter auf den Nicotingehalt des Hauptstromrauches 196. — Über die Abrauchmethode nach B. Pfyl 199.
Wenusch, A. und Bilowitzki, G. Bestimmung des Anabasins 199.
Wenusch, A. und Schöller, R. Untersuchung des gasförmigen Anteils des Tabakrauches 197. — Charakteristik der Tabake der alkalischen Gruppe 198.
Werner, H. siehe Schmalfuß, H.
Werr, F. Bestimmung von Nitratstickstoff in biologischem Material 148.
Wessel, P. Physik für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten 104 [L].
West, E. O. siehe Hafner, P. G.
Whalley, H. K. siehe McClelland, J. A. C.
Wicke, E. Der stoffliche Umsatz gasförmig-fest in seiner Abhängigkeit von Kenngrößen 141.
Widdowson, E. M. siehe Lee. M. H.
Wiedmann, F. Bestimmung der Ungenießbarkeit von Fetten 135.
Wiener, B. Z. siehe Dole, M.
Wijkström, T. Untersuchung der Mineralbestandteile von Futtermitteln 238.
Wild, J. L. siehe Walker, W. B.
Wiley, G. und Coulson, D. C. Prüfung der Wasserdurchlässigkeit von Beton 62.
Wiley, R. C. und Yedinak, A. Bestimmung von Calcium neben Phosphor 131.
Williams, D. siehe Cuthbert, L. A.
Wilson, A. L. Aliphatische Amine 100.
Wilson, C. P. siehe Yule, J. A.
Wilson jun., E. B. siehe Furman, N. H.
Wilson, P. W. siehe Umbreit, W. W.
Winkel, A. und Siebert, H. Kolloidchemische Untersuchungsmethoden 140.
Winslow, E. H. siehe Liebhafsky, H. A.
Winter, P. K. und Moyer, H. V. Potentiometrische Titration der EisenII-Ionen mit Kaliumdichromat 423.
Wishnick, Dorothy M. siehe Sandell, E. B.
Wishnick, Ethel L. siehe Sandell, E. B.
Wisniewska, Jadwiga siehe Stefanowski, W.

Witt, N. F. siehe Poe, Ch. F.
Wlassow, A. Bestimmung der Ungenießbarkeit tierischer Speisefette 135.
Woano, W. G. Analyse von im Glas eingeschlossenen Gasblasen 461.
Wöhler, L., Martin, F. und Schmidt, E. Umsetzungen der Sulfide des Eisens und Calciums mit Eisen^{III}-oxyd 427.
Wogrinz, A. Schnellbestimmung des Metallgehaltes von Cadmiumbädern 434. — Bestimmung von Zinn in Cassiteriten 434.
Wojciechowski, M. siehe Smith, E. R.
Wolf, K. und Malm, M. G. Unterscheidung von Lab- und Säurecasein 56.
Wolfe, R. A. siehe Duffendack, O. S.
Wolfe, S. E. siehe King, J. T.
Wolff, H. siehe Grimm, H. G.
Wolff, L. K. Bestimmung von Vitamin A bzw. Carotin in Nahrungsmitteln 185. — Bestimmung von Vitamin D 185.
Wolotschnewa, J. P. Reagens auf Kalisalze 121.
Wolynetz, M. J. siehe Shukowskaja, S. S.
Woog, P., Givaudon, J. und Dacheux, P. Schnellbestimmung des Heizwertes von Brennstoffen 208.
Woolcock, C. E. siehe Pennycuick, S. W.
Woolf, D. O. Bestimmung des Wassergehaltes von Sand 452.
Worobjew, A. L. siehe Sauber, J. L.
Woschtschinskaja, M. S. siehe Tananajew, N. A.
Woskressenskaja, D. W. siehe Rosanow, S. N.
Wüst, K. siehe Andreß, K. R.
Wulff, P. Kompensationspotentiometer 323.

Yanowski, L. K. siehe Hynes, W. A.
Yedinak, A. siehe Wiley, R. C.
Yoshino, K. Bestimmung von Sulfat in Milch 73.
Yule, J. A. und Wilson, C. P. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Kraftstoffen 216.
Yutzy, H. C. siehe Kolthoff, I. M.

Zablinsky, K. Bestimmung von Zink in Messinglegierungen 277.
Zanko, A. M. und Dawydow, A. L. Bestimmung von Eisen in Silicaten und Erzen 421.
Zaporjanu, I. siehe Vlădescu, I.
Zechmeister, L. siehe Butenandt, A.
Zechmeister, L. und Tóth, G. Chitin und seine Spaltprodukte 171.
Zemplén, G. Oligosaccharid-Synthese 171.
Zetzsche, F. und Ziegler, E. Mikrobestimmung und Isolierung des Polymerbitumens 209.
Ziegelmayer, W. siehe Kittel, W.
Ziegler, E. siehe Zetzsche, F.
Ziegler, M. siehe Schneck, A.
Zimbler, L. Schnellbestimmung vergärbarer Substanzen in inulinhaltigem Material 207.
Zimmermann, W. Mikroanalytische Ausführungsform der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen 258.
Zo Bell, C. E. und Rittenberg, S. C. Kaliumchloridbrücke 323.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.

Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absolutcolorimetrie (A. Thiel) 106 [L]. — Bestimmung von Eisen 274.

Abwasser, Bestimmung, der organischen Substanzen 42; von flüchtigen organischen Säuren 46. — Gewerbliches, Anwendung von fluorescierenden Indikatoren bei der Acidimetrie 292.

Acetylen, Bestimmung in der Luft bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk (Sowpren) 60.

Acidität, Bestimmung durch Messung der Grenzflächenspannung 50; Mikrobestimmung in Essig 376.

Adenosinpolyphosphorsäure, Darstellung 156.

Adenylnucleotide, Bestimmung der Pentose 156.

Äpfel, Bestimmung von Phenothiazin in Spritzrückständen 52.

Äpfelsäure, Mikrobestimmung in Essig 376.

Ätherische Öle, Analyse 228, 290.

Äthylblei, Nachweis von Blei 214.

Ätzkalk, Bestimmung des Wirkungsgrades 66.

Agglomerate, metallurgische, Bestimmung von Arsen 352.

Aktivkalk (CaO), Schnellnachweis in kaustisch gebranntem Magnesit 119.

Alkali, Mikroreaktion 297.

Alkalien, spektralanalytischer Nachweis, von Spuren 336; in natürlichen Wässern 336; in Mineralwasser 337; Mikrobestimmung in Silicaten 443. — Spektralanalytische Untersuchung 334.

Alkaligruppe, qualitative Mikrotrennung 109.

Alkalische Lösungen, pH-Bestimmung mit der Glaselektrode 329.

Alkalität, Bestimmung, in Butadienkautschuk 59; in Seifenlösungen 228; in Arbeits- und Unterlaugenseifen 229; Mikrobestimmung, in Wasser 41; in Tabakrauch 204.

Alkohol, Mikrobestimmung in Essig 377.

Aluminium, Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Nachweis und colorimetrische Bestimmung in Wasser in Gegenwart von Fluoriden 47. — Bestimmung, potentiometrische 387; mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure 18; neben Eisen in natürlichen Calciumphosphaten 432; Mikrobestimmung in Silicaten 439, 440. — Metallisches, Bestimmung von Eisen 421.

Aluminium-Ionen, Trennung, von Erdalkalien 415; von Eisen-Ionen 425.

Ammoniak, colorimetrische Bestimmung in Wasser 44.

Ammonium, Mikronachweis in Mineralien 447.

Amylase, Nephelometrie 240.

Anabasin, Bestimmung 199.

Analytische Methoden, Bewertung 81.

Anionen, mikroskopische Reaktionen mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat (Flavocobaltinitrat) 128.

Anorganische Chemie, Lehrbuch (G. M. Ott) 105 [L].

Antimon, empfindliche Reaktion 112. — Nachweis, von dreiwertigem in alkalischer Lösung 111; geringer Mengen in metallischem Zinn 112. — Bestimmung 353; geringer Mengen mittels der inneren Elektrolyse 31; colorimetrische und maßanalytische 277; gewichtsanalytische mit o-Oxychinolin 26; in Blei-, Zinn- und Kupferlegierungen 353.

Apatite, colorimetrische Bestimmung von Mangan 371.

Aperitif, Bestimmung der Chinaalkaloide 205.

Argon, spektralanalytischer Nachweis von Wasserstoff 332.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Naturbenzinen 216.

Arsen, Nachweis, in Säuren neben Phosphor- und Antimonwasserstoff 111; von Spuren in Platinmetall 111. — Bestimmung, in Arzneimitteln 301; in Blei-, Zinn- und Kupferlegierungen 353; in metallurgischen Agglomeraten 352. — Entfernung aus metallischem Zink 352.
Arsenate, jodometrische Bestimmung neben Arseniten und Chloraten 352.
Arsenige Säure, Bestimmung 353.
Arsenite, jodometrische Bestimmung neben Arsenaten und Chloraten 352.
Arzneibuch, Deutsches, maßanalytische Methoden (K. H. Bauer) 238 [L].
Arzneimittel, Nachweis von kolloidem Ceroxalat 303. — Bestimmung von Schwefel und Arsen 299.
Ascorbinsäure, Bestimmung, photoelektrische 184; titrimetrische 186.
Asphalt, Untersuchung 455.
Asphaltene, Bestimmung in Urteeren 219.
Auripigment, Nachweis und Bestimmung in Schellack 382.
Azofarbstoffe, von Oxin abgeleitete, Anwendung zum Nachweis von Metallen 126.

Babbittmetall, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.
Backprodukte, Aufzeichnung von Form und Porenbild 38.
Bäckerei, colorimetrische Maltosebestimmung als Betriebskontrolle 38.
Bäckerwaren, Prüfung auf Diacetyl und auf Methylacetylcarbinol 36.
Barium, Schnellbestimmung 437; spektralanalytische Bestimmung in Radium 339.
Baumwollsaatmehl, Bestimmung von Gossypol 172.
Baumwollsaatöl, Bestimmung des Ölgehaltes 179.
Beizpräparate, Messung der Enzymaktivität 145.
Benzin, Bestimmung, von Bleitetraäthyl 212, 213; von aromatischen Kohlenwasserstoffen 216.
Benzol, Bestimmung, der Bromzahl 219, 220; der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 220.
Beryllium, spektralanalytische Bestimmung in Mineralien und Gesteinen 337.
Beton, Prüfung 451, 452; der Wasserdurchlässigkeit 62.
Betonhartstoffe, Prüfung 61.
Betriebsstoffe, Schnellbestimmung von Bleitetraäthyl 215.
Bier, Untersuchung 139. — Bestimmung, des Kohlendioxydgehaltes 139; des Trockenextraktes 195.
Bierbereitung, Betriebsstörungen (G. W. A. Brischke) 133 [L].
Bilirubin, Bestimmung 158.
Bindemittel, hydraulische, Bestimmung von Calciumaluminaten 286.
Biologische Lösungen, spektralanalytische Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien 334.
Biologische Substanzen, Bestimmung, von Chloriden 67; von Bromiden 69; von Jod 70; von Schwefel 70; von Sulfaten 71, 72, 73; von Phosphor 75; Mikrobestimmung, von Calcium 461; von Phosphor 463.
Bisulfat, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat 129.
Bisulfit, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat 129.
Bitterstoff, Bestimmung in blauen Lupinen 235.
Bitumen, Untersuchung 455.
Blätter, Bestimmung der Stärke 54.
Blei, Reaktion mit Dithizon 126. — Nachweis, sehr kleiner Mengen 125; in kupferhaltigen Legierungen 113; aus Äthylblei 214; Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung, nach der Sulfitmethode 276; des Gehaltes in Lötmaterialien 32; in der Doktorlösung 215; in Rotguß- und Bronzematerialien 272; in Isolieröl 225; Schnellbestimmung 437; in Blei-Zink-Erzen, Konzentraten usw. 276; in Überzügen auf Eisen 278.
Bleicherden, Bewertung in der Erdölindustrie 225.
Bleierz, Prüfung 276.
Blei-Ion, Nachweis als Bleisulfobromid 311.
Bleikonzentrate, kohlenstoffhaltige, gewichtsanalytische Bestimmung von Kohlenstoff 93.
Bleilegierungen, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.
Bleitetraäthyl, Bestimmung, in Benzin und anderen Kraftstoffen 212, 213; Schnellbestimmung in Betriebsstoffen 215.

Blei-Zink-Erze, Schnellbestimmung von Blei 276.
Blut, Bestimmung, der Phosphorsäure 76; der Phosphatide 80; von Stickstoff 149; von Indikan 150; von Harnstoff 151; von Chloriden 67, 68; von Phosphoglycerinsäure 157; colorimetrische Bestimmung von Sulfat 71; Mikrobestimmung, von Glucose 155; von Phosphor 463, 464.
Blutalbuminleim, Unterscheidung von Caseinleim in Sperrholz 292.
Blutfiltrate, Bestimmung der Glucose 448.
Blutkörperchen, Bestimmung von Chlor 69.
Blutserum, spektralanalytische Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien 334.
Blutzucker, Bestimmung 154.
Bodenauszüge, Bestimmung von Aluminium 18, 25.
Böden, colorimetrische Bestimmung von Mangan neben Titan 370; Bestimmung von Mangan und Magnesium 372.
Bor, spektralanalytische Bestimmung 340.
Borsäure, Schnellbestimmung im Zinkelektrolyten 277; Mikrobestimmung in Essig 379.
Bourbonal, Unterscheidung von Vanillin 195.
Braunkohlenknörpel, Feststellung von Wassergehaltsspannen 210.
Braunstein, Nachweis von Kupfer und Nickel aus den elektrolytlöslichen Bestandteilen 114. — Bestimmung, des Gehaltes an Mangandioxyd 361; von EisenII-oxyd 419.
Brennstoffe, Bestimmung des Heizwertes 208.
Brom, Mikronachweis von anorganisch gebundenem 267. — Bestimmung, in bromathaltigen Mehlen 39; in der Luft 190.
Bromat-Ionen, Nachweis neben Chlorat- und Jodat-Ionen 123.
Bromide, Bestimmung in biologischen Substanzen 69. — Lösliche, Einfluß auf Silberchlorid in Gegenwart löslicher Chloride 129.
Brom-Ionen, Tüpfelnachweis neben Chlor- und Jod-Ionen 121.
Bromzahl, Bestimmung in Benzol 219, 220.
Bronzematerialien, Bestimmung von Kupfer und Blei 272.
Brot, Aufzeichnung von Form und Porenbild 38.
Butadienkautschuk, Bestimmung der Alkalität 59.
Butter, Nachweis der Fälschung durch Margarine 136. — Messung der Streichfähigkeit 136. — Beurteilung der Größe der Wassertröpfchen 180.
Butteraroma, Untersuchung 182.
Butterfett, Nachweis fremder Fette 279. — Bestimmung des Unverseifbaren 134. — Berechnung des Gehaltes 175.
Buttergebäck, Untersuchung 37.
Buttersäure, Bestimmung im Sauerfutter 237.
Buttersäure-Aldehydkondensate, Analyse 59.

Cadmium, Mikroreaktion mit Diarylcarbazonen 270. — Nachweis 98; neben den meisten übrigen Kationen 109; spektralanalytischer 345; Mikronachweis 115. — Bestimmung, kleiner Mengen mit Dithizon 432; mittels innerer Elektrolyse 278; elektrolytische neben viel Zink 31; in Feinzink 433; in Zinn 433. Trennung von Silber, Quecksilber und Kupfer 433.
Cadmiumbäder, Schnellbestimmung des Metallgehaltes 434.
Cadmiumelektrolyte, Schnellanalyse 32.
Caesium, spektralanalytischer Nachweis 336; Mikronachweis in Mineralien 447. — Spektralanalytische Bestimmung, in Mineralwässern 337; in Mineralien 337.
Calcium, Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung, spektralanalytische 334; neben Phosphor 131; spektralanalytische in Pflanzenaschen 339; Schnellbestimmung in der Asche von Torf und Sapropelen 211; Mikrobestimmung, in Silicaten 439, 441; in biologischen Substanzen 461; in Essig 377.
Calciumaluminate, Bestimmung in hydraulischen Bindemitteln 286.
Calciumphosphate, natürliche, Bestimmung von Eisen und Aluminium 432.
Calciumsalze, Bestimmung in Wasser 187.
Calciumsulfid, Bestimmung in Hochofenschlacken 367. — Umsetzung mit Eisenoxyden 426.

Calorimetrie, Bericht der Kommission für Thermochemie 107.
Carbonatgesteine, Bestimmung von Mangan und Eisen 371.
Carbonat-Ion, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobaltᴵᴵᴵ-nitrat 129.
Carotin, Bestimmung, in Ackerbauprodukten 231; in Futtermitteln 233.
Casein, Unterscheidung von Lab- und Säurecasein 56.
Caseinleim, Unterscheidung von Blutalbuminleim in Sperrholz 292.
Cassiterite, Bestimmung von Zinn 434.
Cellulose, Bestimmung in Holz 57.
Cerisulfat, Anwendung in der Maßanalyse (E. Merck) 272 [L].
Ceroxalat, kolloides, Nachweis in Arzneimitteln 303.
Chemie, Lehrbuch (Remsen-Reihlen) 105 [L].
Chinaalkaloide, Bestimmung in Aperitifs 205.
Chinhydronelektrode, Kinetik der Vorgänge 331.
Chlor, Mikronachweis von anorganisch gebundenem 267. — Colorimetrische Bestimmung von Spuren 370; Bestimmung in Wasser 46. — Freies, Bestimmung in Trinkwasser 42.
Chlorate, jodometrische Bestimmung neben Arseniten und Arsenaten 352.
Chlorat-Ionen, Nachweis neben Bromat- und Jodat-Ionen 123.
Chlorid, Bestimmung, in der Zellstoff- und Papierindustrie 58; in biologischen Substanzen 67; Mikrobestimmung, in Wasser 41; in Essig 378.
Chlor-Ionen, Tüpfelnachweis neben Brom- und Jod-Ionen 121. — Gravimetrische Bestimmung 164.
Chlorogensäure, Bestimmung in Kaffee 137.
Chloropren, Bestimmung in der Luft bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk 60, 61.
Chloroprenpolymere, Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 380.
Chrom, Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung, potentiometrische 385; jodometrische neben Mangan 361.
Chromat, Reaktion, mit Chloropentammincobaltichlorid 125; mit Hexammincobaltichlorid 125; Mikroreaktion mit Diarylcarbazonen 270; mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt III-nitrat 129.
Chrom-Eisen-Kobalt-Legierungen, Bestimmung von Mangan 365.
Chromerze, elektrolytische Analyse 31.
Chromgerbbrühen, Bestimmung der Menge und Dichte 146.
Chrom-Nickel-Legierungen, Bestimmung von Mangan 365.
Chrom-Nickel-Stähle, Bestimmung von Mangan 367.
Chromotropsäure, colorimetrische Bestimmung in der technischen H-Säure 289.
Cinchophen-Chlorhydrat, Identifizierung auf Grund des Krystallisationsvermögens 130.
Cocainfabrikation, Bestimmung von Ecgonin und seiner Derivate in den Mutterlaugen 239.
Cocosfett, Bestimmung des Unverseifbaren 134. — Berechnung des Gehaltes 175.
Cruciferenöle, Nachweis von Erucasäure 181.
Cyanide, Nachweis und Bestimmung in Wasser 47.
Cyanidlösungen, Schnellbestimmung von Gold 347; Bestimmung von Gold und Silber 349.
Cyan-Ion, argentometrische Titration mit Diphenylcarbazon als Indikator 305, 309.

Dachpappen, Bestimmung des Ausblutens 286.
Dämpfe, Fraktionierung bei tiefen Temperaturen 222.
Dampf, kondensierter, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs 190.
Dextrin, Analyse 294. — Bestimmung, in Gegenwart von Stärke und Zucker 193; in Würze und reifer Maische 207.
Diacetyl, Nachweis in Bäckerwaren 36. — Bestimmung 182.
Diarylamine, Bestimmung in Kautschukwaren 380.
Diarylcarbazone, mikroanalytische Verwertung 270.
Diastatische Kraft, Bestimmung in Mehlen 39.

Dichromat, Reaktion, mit Chloropentammincobaltichlorid 125; mit Hexammincobaltichlorid 125; mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt$_{III}$-nitrat 129.
Dieselkraftstoffe, Bestimmung der Zündeigenschaften 222.
Dinaphthylcarbazon, mikroanalytische Verwertung 270.
Dinas, Bewertung der Qualität 288.
Dinitrophenylcarbazon, mikroanalytische Verwertung 270.
Dioxan, Reaktion mit Kaliumjodid 126.
Diphenylcarbazon, mikroanalytische Verwertung 270.
Dithiocarbamat, maßanalytische Bestimmung im Kautschuk 380.
Divinylacetylen, Bestimmung in der Luft bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk 60, 61.
Doktorlösung, Bestimmung von Blei 215.
Druckeignung, Messung von Papier 58.
Düngemittel, spektralanalytische Bestimmung von Kalium 335.

Ecgonin, Bestimmung in den Mutterlaugen der Cocainfabrikation 239.
Eierteigwaren, Nachweis einer künstlichen Färbung 38. — Untersuchung des Eigehaltes 39.
Eigehalt, Untersuchung in Eierteigwaren 39. — Schnellbestimmung in Teigwaren 188.
Eiscreme, Fettextraktionsmethode 174.
Eisen, Nachweisreaktionen 415. — Mikroreaktionen mit Diarylcarbazonen 270. — Nachweis 117; Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung, potentiometrische 390; absolutcolorimetrische 274; maßanalytische, mit Dichromat 417; mit basischem Quecksilberbromat 418; mit Phosphormolybdänsäure und Kaliumpermanganat 418; neben Titan$_{III}$- oder Titan$_{IV}$-Ionen 419; von Schlacken und Oxyden 430; von Mangan 362, 367; von Mangan, Nickel und Phosphor 374; im Elektrolyten von Galvanisieranlagen 31; in Carbonatgesteinen 371; in Silicaten und Erzen 421; in titanhaltigen Kaolinen 421; in metallischem Aluminium 421; kleinster Mengen in Kupferdrehspänen 422; colorimetrische in gebrauchten Maschinenölen 422; in Quarziten 428; in feuerfesten Stoffen 428; in Nickelbädern 429; neben Aluminium in natürlichen Calciumphosphaten 432; Schnellbestimmung, mit Permanganatlösung 416; im Zinkelektrolyten 277; Mikrobestimmung, in Essig 379; in Silicaten 439, 440. — Trennung, von Be, Al, Sc, In, Ti, Zr, Th, Bi und Cr 416; von Kupfer und Nickel 424; von Aluminium 425; von Thorium 425. — Dreiwertiges, Bestimmung 418. — Trennung, von Kobalt 424; von zweiwertigem Mangan 425. — Reduktion mit Kalium-Zinn$_{II}$-chlorid-dihydrat 416. — Zweiwertiges, Bestimmung, in Gegenwart von dreiwertigem Titan 419; in Silicaten 421. — Metallisches, Bestimmung, neben Oxydul und Sesquioxyd 420; neben Eisenverbindungen in Erzen 419.
Eisen$_{III}$-chlorid, Lösung in Äther 428.
Eisen$_{II}$-Cyanid, Reaktion mit Chloropentammincobaltichlorid 125.
Eisen$_{II}$-Ionen, potentiometrische Titration mit Kaliumdichromat 423. — Untersuchung der Reaktion mit salpetriger bzw. Salpetersäure 427.
Eisen$_{III}$-Ionen, Trennung, von Erdalkalien 415; von Kobalt$_{II}$-Ionen 425. — Reduktionsmittel 425.
Eisenkomplex-Ionen, Nachweisreaktionen 415.
Eisenlegierungen, maßanalytische Bestimmung von Mangan 360.
Eisen-Mangan-Citrat, Bestimmung von Mangan 301.
Eisen$_{II}$-oxyd, Bestimmung, in Braunsteinen 419; elektrometrische in Silicaten und Mineralien 423.
Eisenoxyde, Umsetzung mit Eisen-, Mangan- und Calciumsulfid 426.
Eisen$_{III}$-oxydsole, Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf das Ausflocken 426.
Eisenoxydul, Bestimmung neben Eisensesquioxyd und metallischem Eisen 420.
Eisenpräparate, offizinelle, Bestimmung des Eisen$_{II}$-Ions 301.
Eisen$_{III}$-salzlösungen, Bestimmung der Basizität 418, 419. — Reduktion mit metallischem Quecksilber 416.
Eisensesquioxyd, Bestimmung neben Eisenoxydul und metallischem Eisen 420.
Eisensulfid, Umsetzung mit Eisenoxyden 426.

Eiweiß, Bestimmung des Gehaltes in der Pflanze 236. — Untersuchung von Peptisierungsprozessen bei der Proteolyse 240.
Eiweißstoffe, Bestimmung des Gesamtstickstoffs 145.
Elektroden 325. — Glaselektroden 325. — Wasserstoffelektroden 330. — Salzfehler 329. — Kinetik der Vorgänge an der Chinhydronelektrode 331.
Elektrolyse 30. — Universalzelle 30. — Apparatur mit Quecksilberkathode 30. — Innere Elektrolyse, Bestimmung geringer Mengen Antimon 31.
Elektrolyte, Bestimmung von Magnesiumchlorid 32. — Elektrolyte von Galvanisieranlagen, Bestimmung des Eisens 31.
Elektrometrie, Salzbrücke 322.
Enzymaktivität, Messung von Beizpräparaten 145.
Erdalkalien, qualitative Mikrotrennung 107. — Spektralanalytische Untersuchung 334.
Erdalkali-Ionen, Trennung von Eisen-III- und Aluminium-Ionen 415.
Erdnußöl, Bestimmung des Unverseifbaren 134.
Erdöle, Korrekturfaktoren von spezifischen Gewichten 224.
Erdölindustrie, Bewertung der Bleicherden 225.
Erucasäure, Nachweis in Fettgemischen bzw. Cruciferenölen 181.
Erze, Bestimmung, von Mangan 362; von Eisen 421; von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen 419.
Essig, Bestimmung des Trockenextraktes 195. — Mikroanalyse 376.
Essigsäure, Bestimmung im Sauerfutter 237.
Eucalyptusarten, Untersuchung des Gehaltes an Kino 64.
Europium, spektralanalytische Bestimmung 341; in Samarium 341; in Gadolinium 342.
Extraktionsfett aus Kakaoabfällen, Zusammensetzung 183.

Fäulniserreger, Untersuchung der Hitzeresistenz 50.
Farbstoff, Nachweis in Eierteigwaren 38.
Feinzink, Bestimmung von Cadmium mit Dithizon 433.
Feldspat, Unterscheidung von Quarz 121.
Ferrosilicium, Analyse 430.
Fette, Nachweis der Ranzigkeit mit Diphenylcarbazid 182. — Bestimmung, des Unverseifbaren 133, 134, 179; der Rhodanzahl 180; von Glycerin 136; in Käse 184; im Leder 144; maßanalytische in Milcherzeugnissen 56; Mikrobestimmung von Glycerin 283. — Anwendung der Capillaranalyse 182. — Beurteilung nach dem Schmelzpunktverfahren 181.
Fettgemische, Nachweis von Erucasäure 181.
Fettsäuren, Bestimmung, in Seifen 227; in Arbeits- und Unterlaugenseifen 229.
Feuchtigkeit, Bestimmung, des Gehaltes in fermentierten Tabaken und Zigaretten 201; in Grünmalz 206; im Leder 144, 296; Schnellbestimmung, in der Lederindustrie 142; in Torf 210.
Feuerfeste Stoffe, Bestimmung von Eisen 428. — Fällung der Tonerde 456.
Fischöl, Nachweis in Leinöl 136.
Flavin, Bestimmung in Lebensmitteln 49.
Fleischmehl, Beurteilung hinsichtlich des Gehaltes an Knochenbestandteilen 238.
Flüchtige Säuren, Mikrobestimmung in Essig 376.
Flüssigkeiten, Fraktionierung bei tiefen Temperaturen 222.
Fluor, Bestimmung, spektralanalytische 346; im Kryolith 161; colorimetrische in Wasser 48.
Fluorescierende Indikatoren, Anwendung in der Acidimetrie gewerblicher Abwässer 292.
Formaldehyd, Bestimmung mit Ammoniak 94.
Formaldoxim, Farbreaktion mit Mangan 127.
Fructose, Farbreaktion 449. — Nachweis und Bestimmung neben Glucose 449. — Bestimmung im Gemisch mit verschiedenen Zuckerarten 448.
Furfurol, Bestimmung in der Holzanalyse 63.
Futtermittel, Bestimmung, des Lysingehaltes 229; von Carotin 231, 233;

des Uronsäuregehaltes im stickstoffreien Extrakt 234; der Rohfaser 235. — Untersuchung der Mineralbestandteile 238. — Eingesäuerte Futtermittel, Untersuchung 237.

Gadolinium, spektralanalytische Bestimmung von Europium 342.
Gärungsprodukte, Bestimmung von Methylalkohol 206.
Galactose, Farbreaktion 449.
Galvanisieranlagen, Bestimmung des Eisens im Elektrolyten 31.
Gase, Analyse von im Glas eingeschlossenen Gasblasen 461. — Fraktionierung bei tiefen Temperaturen 222. — Explosive, Nachweis in geringer Konzentration 293.
Gasgemische, Mikronachweis von Schwefel 266. — Spektralanalyse 333.
Gasöle, Untersuchung physikalischer und chemischer Konstanten 222.
Gemüsespeisen, Bestimmung der Genießbarkeit 48.
Gerbbrühen, Bestimmung der Nichtgerbstoffe 146.
Gerbextrakte, Bestimmung von Sulfit 143.
Gerbstoffe, quantitative Analyse 296. — Schnellbestimmung aus der Aussalzzahl 142; maßanalytische Bestimmung der Tannide 143.
Gerbstofflösungen, Bestimmung der Nichtgerbstoffe 141. — Filtration 142.
Gerbstoffrinden, Untersuchung mittels des Aschenbildes 146.
Gerste, Beurteilung 41.
Geruch, Bestimmung in klimatisierten Räumen 294.
Gesamt-Stickstoff, Bestimmung in Eiweißstoffen 145.
Gesteine, Nachweis von Mangan 368. — Bestimmung, colorimetrische von Mangan neben Titan 370; spektralanalytische, von Lithium 335; von Beryllium 337.
Getränke, kohlensäurehaltige, Bestimmung der Schaumhaltigkeit 194.
Getreide, Erkennung des inneren Gesundheitszustandes 36.
Glas, Nachweis von Inhomogenitäten 460; Mikronachweis des Alkaligehaltes 298. — Bestimmung der Basenlöslichkeit 461. — Analyse von Gasblasen 461. — Sortierung von optischem Glas 460.
Glaselektrode, 325, 326; mit innerer Metallschicht 326. — Kennwerte und Temperaturabhängigkeit 327. — Fehlermöglichkeiten 328, 329. — Anwendung zur p_H-Bestimmung in alkalischen Lösungen 329.
Glucose, Farbreaktion 449. — Nachweis und Bestimmung von Fructose 449. — Bestimmung im Gemisch mit verschiedenen Zuckerarten 448. — Tropfanalyse 155.
Glutin, Bestimmung in Mehlen 188.
Glycerin, Bestimmung, in Fetten 136; in verarbeitetem Tabak 205; Mikrobestimmung, in Fett und Phosphatiden 283; in Essig 377.
Glycerinsäure, colorimetrische Bestimmung 156.
Glykol, Bestimmung in verarbeitetem Tabak 205.
Glykolsäure, Farbreaktion 156.
Gold, Nachweis 111; mit Morpholin 100; spektralanalytischer von Platin, Silber und Kupfer 345; Mikronachweis 347. — Bestimmung, in Cyanidlösungen 347, 349; kleiner Mengen in Lösungen 435; Schnellbestimmung in Goldsolen 435.
$Gold^{III}$-Ionen, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.
Goldsalze, Nachweis durch Entfärbung der blauen Jodstärke 109.
Goldsole, Schnellbestimmung von Gold 435.
Gossypol, Extraktion mit Äther 172. — Bestimmung in Baumwollsaatmehl 172.
Gras, Bestimmung von Carotin 231. — Untersuchung der Mineralbestandteile 238.
Grünmalz, Bestimmung der Feuchtigkeit 206.
Gußeisen, Bestimmung von Mangan 366.

Härte, Bestimmung im Wasser 42. — Temporäre, Mikronachweis im Wasser 298.
Hafnium, spektralanalytische Untersuchung 343.
Halogenverbindungen, organische, Bestimmung in Luft 190.
Hammelfett, Nachweis von Pferdefett 135.
Harn, Bestimmung, von Chloriden 67, 68; von Harnsäure 153; von Bilirubin 159; der verschiedenen Zuckerarten 155; von Urochromogen 160;

der Glucose 448; colorimetrische von Sulfaten 71, 72.
Harnsäure, Bestimmung 152; im Serum 152; im Harn 153.
Harnstoff, Bestimmung in Blut 151.
Hartbeton, Prüfung 61.
Harz, Bestimmung in Seifen 227. — Analyse 290. — Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifungszahl 292.
Harzer Käse, bakterioskopische Untersuchung 55.
Harzsäuren, Bestimmung 290.
Hefe, Bestimmung von Phosphoglycerinsäure 157.
Hefesuspensionen, Bestimmung der Zellzahl 207.
Heizwert, Bestimmung für Brennstoffe 208.
Helium, spektralanalytischer Nachweis, von Wasserstoff 332; kleinster Mengen Wasserstoff und Neon 333. — Spektralanalytische Bestimmung in Gasgemischen 334.
Heu, Untersuchung der Mineralbestandteile 238.
Hexosen, Farbreaktion 449.
Hitzeresistenz der Sporen von Fäulniserregern, Untersuchung 50.
Hochofenschlacken, Bestimmung von Calcium- und Mangansulfid 367.
Holz, Bestimmung der Cellulose 57.
Holzanalyse, Bestimmung von Pentosan 63. — Probenherstellung 64.
Holzkonservierungsmittel, Bestimmung der fungiciden Wirkung 64.
Holzschliff, Bestimmung in Papier 58. — Beurteilung 57.
Honig, Untersuchung der Multirotation 49.
α-Hopfenharz, Bestimmung 195.
Hopfenweichharze, colorimetrische Bestimmung 281.
H-Säure, technische, colorimetrische Bestimmung von Chromotropsäure 289.
Huminsäuren, colorimetrische Bestimmung 209.
Hydratationswärme, Bestimmung von Portlandzement 63.
Hydraulische Bindemittel, Bestimmung von Calciumaluminaten 286.
Hypochlorit, Bestimmung in der Zellstoff- und Papierindustrie 58.

Indikan, Bestimmung im Blut 150.
Indium, spektralanalytischer Nachweis 345.
Indoxylverbindungen, Bestimmung in Blut 149.
Insektenblut, Bestimmung von Harnsäure 153.
Inulinhaltiges Material, Schnellbestimmung vergärbarer Substanzen 207.
Isolieröl, Untersuchung 224.
Isotopen, internationale Tabelle 106.

Jod, Mikronachweis von anorganisch gebundenem 267. — Bestimmung, in biologischen Substanzen 70; in der Luft 190; in Meditren, Jodoxychinolinsulfonsäure und Jodchloroxychinolin 302; in der Schilddrüse 399.
Jodat-Ionen, Nachweis neben Chlorat- und Bromat-Ionen 123.
Jodchloroxychinolin, Bestimmung von Jod 302.
Jodid, Bestimmung in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid 90.
Jod-Ionen, Nachweis als Anilinperjodid 122; Tüpfelnachweis neben Chlor- und Brom-Ionen 121.
Jodoxychinolinsulfonsäure, Bestimmung von Jod 302.

Käse, Bestimmung des Fettes 184.
Kaffee, Bestimmung von Chlorogensäure 137.
Kaffeeaufgüsse, Gehalt an Mineralstoffen 138.
Kakaoabfälle, Zusammensetzung des Extraktionsfettes 183.
Kakaofett, Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Unverseifbarem 134.
Kalisalze, Reaktion mit 1,5-Dinitro-2,7-β-naphtholsulfonsäure 121.
Kalium, spektralanalytischer Nachweis 336. — Spektralanalytische Bestimmung 334, 336; Mikrobestimmung, in Essig 377; in Silicaten 443.
Kaliumchloridbrücke 323.
Kaliumjodid, Reaktion mit Dioxan 126.
Kaliumoxyd, Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Kaliumpermanganatlösung, maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure 263.
Kalk, Bestimmung in Wasser 43. — Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138. — Prüfung unter Verwendung von

Kohlensäure 450. — Freier, Bestimmung im Zementklinker 62; Schnellbestimmung in Zementen 453.
Kaloriengehalt, oxydimetrische Bestimmung in Speisen und Nahrungsmitteln 48.
Kaolin, Beurteilung 458. — Messung der Feinheit 460. — Titanhaltiger, Bestimmung des Gesamteisens 421.
Katadynsilber, nephelometrische Bestimmung in Wasser 43.
Katalyse, Geschichte (A. Mittasch) 103 [L].
Kaustische Lösungen, Spektralnachweis von Spuren Pb, Cu, Fe, Mn, Al, Cr, Sr, Ca, Mg, Si 124.
Kautschuk, Bestimmung 59; der Diarylamine 380; maßanalytische Bestimmung von Dithiocarbamat 380. — Künstlicher, Bestimmung, der flüchtigen Beimengungen in der Luft bei der Herstellung 60; von Knorpeln 61. — Untersuchung 59.
Keime, coliartige, Nachweis in pasteurisierter Milch 56.
Keramische Pulver, Bestimmung der Kornabstufung 288.
Kieselsäure, Bestimmung, in Portlandzement in Gegenwart von Elektrolyten 453; colorimetrische in Korund 279; Mikrobestimmung in Silicaten 438. — Gelöste, Bestimmung in Trink- und Naturwasser 47.
Kieselsäuregel, Untersuchung der adiabatischen Adsorption 294.
Kino, Gehalt in Eucalyptusarten 64.
Kleiefarbstoff, colorimetrische Bestimmung im Mehl 34.
Klinkermineralien, Bestimmung in Portlandzement 287.
Knochen, spektralanalytische Bestimmung von Fluor 346.
Knorpel, Bestimmung in synthetischem Kautschuk 61.
Kobalt, empfindliche Reaktion 113. — Bestimmung, potentiometrische 395; neben Nickel 435; in Stahl 363. — Mikrobestimmung mit Anthranilsäure 435. — Trennung von dreiwertigem Eisen 424, 425.
Kobalt$_{II}$-Ionen, Nachweis neben Eisen$_{III}$-Ionen 116.
Kobaltsalzlösungen, Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung 31.
Kobaltstähle, Bestimmung von Mangan 364.
Kochsalz, Schnellbestimmung in Nahrungsmitteln 48, 49.
Kohlen, Mikronachweis des Alkaligehaltes 298. — Bestimmung von Huminsäuren 209; Schnellbestimmung von Schwefel 208; Mikrobestimmung von Polymerbitumen 209.
Kohlendioxyd, Bestimmung, in Bier und Limonade 139; spektralanalytische in Gasgemischen 333.
Kohlenhydrate, lösliche, Bestimmung 193.
Kohlenhydratgemische, Analyse 191.
Kohlenstoff, gewichtsanalytische Bestimmung in kohlenstoffhaltigen Bleikonzentraten 93.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung im Fett 133, 134. — Refraktometrische Untersuchung 221. — Ungesättigte, Bestimmung, in Benzol 220; in Chloroprenpolymeren 380.
Kohlenwasserstoffgemische, Trennung mittels Phenols 217.
Koksofengas, Bestimmung kleinster Mengen Naphthalin 211.
Kompensationspotentiometer 323.
Konsistenz, Bestimmung von Papierstoffsuspensionen 57.
Konzentrate, Schnellbestimmung von Blei 276.
Korngröße, Bestimmung von feinpulverigen Stoffen 63.
Korund, Schnellanalyse 279.
Kraftstoffe, Bestimmung, von Bleitetraäthyl 213; organischer Peroxyde 216.
Kreatin, Bestimmung 153.
Kryolith, Analyse 288. — Bestimmung von Fluor 161.
Kuhkäse, Nachweis und Bestimmung in Liptauer Käse 54.
Kunststoffe, chemische Prüfung 147.
Kupfer, empfindliche Reaktion 113; Mikroreaktion mit Diarylcarbazonen 270. — Nachweis, sehr kleiner Mengen 125; neben den meisten übrigen Kationen 109; aus den elektrolytlöslichen Bestandteilen des Braunsteins 114; in Mineralfarben 114; spektralanalytischer, in Gold 345; von Spuren in kaustischen Lösungen 124; Mikronachweis in Mineralien 447. — Bestimmung, elektrolytische, neben viel Zink 31; in Isolieröl 225; in Rotguß- und Bronzematerialien 272; Schnellbestimmung in Überzügen auf Eisen 278. — Trennung,

von Eisen 424; von Zink und Nikkel mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Neusilbers 13.
Kupferdraht, verzinnter, Schnellbestimmung der Zinnmenge 278.
Kupferdrehspäne, Bestimmung kleinster Mengen Eisen 422.
Kupfer$_{II}$-Ionen, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.
Kupfer-Kation, Mikronachweis 444.
Kupferlegierungen, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.

Labcasein, Unterscheidung von Säurecasein 56.
Lactose, Bestimmung in Schokolade 51.
Lanthan, spektralanalytischer Nachweis 343. — Spektralanalytische Bestimmung 340.
Laufflächenmischungen, Untersuchung 284.
Lavendelessenz, Untersuchung 66.
Lebensmittel, Bestimmung von Flavin 49. — Mikrountersuchung 375.
Lebensmittelchemie, Laboratoriumsbuch (A. Beythien) 132 [L].
Leber, Bestimmung von Phosphoglycerinsäure 157.
Leder, Bestimmung, von Stickstoff, Fett und Feuchtigkeit 144; der Wasseraufnahmefähigkeit 295; der Feuchtigkeit 296. — Beurteilung der Qualität 297. — Pflanzlich gegerbtes, Prüfung 295.
Lederindustrie, Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 142.
Legierungen, Bestimmung, von Mangan 362; spektralanalytische von Platin 344. — Kupferhältige, Nachweis von Blei 113.
Leinöl, Nachweis von Fischöl und Tran 136. — Bestimmung des Unverseifbaren 134.
Leinsamen, Bestimmung des Ölgehaltes 180.
Limonade, Bestimmung von Kohlendioxyd 139.
Lipase, Nachweis 279.
Lipoidphosphor, Bestimmung im Liquor 78.
Liptauer Käse, Nachweis und Bestimmung von Kuhkäse 54.
Liquor, Bestimmung der Phosphatfraktionen 77; Mikrobestimmung des Phosphors 78.
Lithium, Nachweis, als Lithium-Eisen-$_{III}$-perjodat 120; spektralanalytischer 336. — Bestimmung, spektralanalytische 334, 335; in Mineralien 337; in Mineralwässern und in Silicatgesteinen 1.
Lösungen, alkalische, pH-Bestimmung mit der Glaselektrode 329.
Lötmaterialien, Bestimmung des Bleigehaltes 32.
Lot, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.
Luft, Bestimmung, von Schwefelkohlenstoff 53; von Nitroglycerindämpfen 53; von Schwefeldioxyd 53; des Jod- und Bromgehaltes 190; von organischen Halogenverbindungen 190; von Schwefelwasserstoff 190; von Ozon 190; von Gerüchen 294.
Lupinen, blaue, Bestimmung des Bitterstoffes 235.
Lysin, Bestimmung des Gehaltes in Futtermitteln 229.

Magnesia, Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Magnesit, kaustisch gebrannter, Schnellnachweis von Aktivkalk (CaO) 119.
Magnesium, Nachweis 98; Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung, in Wasser 43; in Silicaten und Böden 372; Schnellbestimmung in der Asche von Torf und Sapropelen 211; Mikrobestimmung in Silicaten 439. 441.
Magnesiumchlorid, Bestimmung in Elektrolyten 32.
Magnesiumhydroxyd, Fällung in Gegenwart von Barium-, Strontium- und Calcium-Ionen 120.
Magnesiumoxyd, Bestimmung in Portlandzement 453.
Magnesiumsalze, Bestimmung in Wasser 187.
Magnetit, elektrometrische Bestimmung von Eisen$_{II}$-oxyd 423.
Maische, Bestimmung der Maltose und der Dextrine 207.
Maiskonserven, refraktometrische Bestimmung der Trockensubstanz 35.
Maismehl, Bestimmung in Weizenmehl 35.
Maltose, Bestimmung, colorimetrische, in der Bäckerei 38; in Würze und reifer Maische 207; im Gemisch mit verschiedenen Zuckerarten 448.

Malz, Beurteilung 41.
Mangan, Farbreaktion mit Formaldoxim 127. — Nachweis, verschiedener Oxydationsstufen in Mineralien 117; in Mineralien und Gesteinen 368; Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124. — Bestimmung 359, 366; maßanalytische 359; colorimetrische 369; elektrometrische 373; potentiometrische 393; nach der Persulfat-Arsenitmethode 360; mit Kaliumpermanganat 361; jodometrische neben Chrom 361; colorimetrische von Spuren 370; in Erzen und Legierungen 362; in Eisen, Stahl und Erzen 362; in Stahl 363; in Manganstahl 363; in Kobaltstählen 364; in Chrom-Eisen-Kobalt-Legierungen 365; in salpetersäureunlöslichen Chrom-Nickellegierungen 365; in niedrig gekohlten Stählen 366; in Gußeisen und Stahl 366; in Stahl- und Eisenerzeugnissen 367; in Chromnickelstählen 367; colorimetrische in Gegenwart von Titan in Gesteinen und Böden 370; geringer Mengen in Salzlösungen 370; colorimetrische in Apatiten und Phosphoriten 371; in Carbonatgesteinen 371; in Silicaten und Böden 372; photometrische in Eisen und Stahl 374; in Eisen-Mangan-Citrat 301; Mikrobestimmung in Silicaten 439, 441. — Zweiwertiges, Trennung von dreiwertigem Eisen 425.
Manganat-Ionen, Bestimmung neben Permanganat-Ionen 362.
Mangandioxyd, Bestimmung in Braunstein 361.
Manganige Säure, quantitative Fällung aus Mangan^{II}-salzlösungen 369.
Manganoxyde, potentiometrische Ermittlung der Konstitution 374.
Manganstahl, Bestimmung von Mangan 363.
Mangansulfid, Bestimmung in Hochofenschlacken 367. — Übergang des rosafarbenen in grünes 368. — Umsetzung mit Eisenoxyden 426.
Mannose, Farbreaktion 449.
Margarine, Einfluß von Milch und Salz auf das Verderben 181.
Maschinenöle, colorimetrische Bestimmung von Eisen 422.
Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches VI (K. H. Bauer) 238 [L].
Meditren, Bestimmung von Jod 302.
Meerwasser, colorimetrische Untersuchung 43.
Mehl, Nachweis von Bleichmitteln 188. — Bestimmung, der Wasseraufnahmefähigkeit 34; des Kleiefarbstoffs 34; von Stickstoff 39; der diastatischen Kraft 39; von Brom 39; von Glutin 188.
Messing, Schnellbestimmung in Überzügen auf Eisen 278.
Messinglegierungen, Bestimmung von Zink 277.
Metallreagenzien, organische (E. Merck) 271 [L].
Metallurgische Agglomerate, Bestimmung von Arsen 352.
Metaphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure 33.
Methylacetylcarbinol, Nachweis in Bäckerwaren 36.
Methylalkohol, Bestimmung in Gärungsprodukten 206.
Milch, Bestimmung, colorimetrische von Sulfaten 73; von Phosphor 77; zugesetzter alkalischer Substanzen mittels der Chlorwasserstoffkonstante 189. — Kondensierte, Untersuchung 189. — Pasteurisierte, Nachweis coliartiger Keime 56.
Milcheiweiß, Nachweis in Wurstwaren 191.
Milcherzeugnisse, Nachweis von Nitrat 56. — Maßanalytische Fettbestimmung 56.
Milchsäure, Bestimmung im Sauerfutter 234; Mikrobestimmung in Essig 376.
Mineralbestandteile, Bestimmung in pflanzlichen Stoffen und Nahrungsmitteln 139. — Untersuchung in Futtermitteln 238.
Mineralfarben, Nachweis von Kupfer 114.
Mineralien, Reaktionen auf verschiedene Oxydationsstufen des Mangans 117. — Nachweis, von Selen 267; von Mangan 368; spektralanalytischer von Spuren der Erdalkalimetalle 336; Mikronachweis von Niob und Tantal 445. — Bestimmung, spektralanalytische, von Lithium, Rubidium und Caesium 337; von Beryllium 337; elektrometrische von Eisen^{II}-oxyd 423. — Mikroanalyse 446.
Mineralöl, Untersuchung, auf Grund von Dichtebeziehungen 220; mittels des Grignardreagenses 223.

Mineralstoffe, Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Mineralwasser, spektralanalytischer Nachweis von Alkalien 337. — Bestimmung, von Lithium 1; von Jodid neben Bromid und großen Mengen Chlorid 90; spektralanalytische von Alkalien und Erdalkalien 334.
Mörtel, Bestimmung des Angriffes aggressiver Lösungen 286.
Molybdänsäure, Mikroreaktion mit Diarylcarbazonen 270.
Monovinylacetylen, Bestimmung in der Luft bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk (Sowpren) 60, 61.
Morpholin, Eigenschaften 100. — Anwendung zum Nachweis von Gold 101.
Multirotation, Untersuchung bei Honig 49.
Muskel, Bestimmung von Phosphoglycerinsäure 157.

Nahrungsmittel, Bestimmung, von Zinn 51; von Mineralbestandteilen 139; oxydimetrische des Kaloriengehaltes 48; von Kochsalz 48, 49. — Stärkehaltige, Bestimmung der Ranzigkeit 192.
Naphthalin, Bestimmung kleinster Mengen im Koksofengas 211.
Natrium, spektralanalytischer Nachweis 336. — Spektralanalytische Bestimmung 334; Mikrobestimmung in Silicaten 443.
Natriumglycerophosphat, maßanalytische Bestimmung 303.
Natriumoxyd, Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, Titerstellung mit Kaliumdichromat 303.
Natronlauge, konzentrierte, Spektralnachweis von Spuren Pb, Cu, Fe, Mn, Al, Cr, Sr, Ca, Mg, Si 124.
Neon, spektralanalytischer Nachweis kleinster Mengen im Helium 333.
Neosalvarsantypus, Bestimmung von Schwefel und Arsen in den Sulfoxylgruppen 300, 301.
Neusilber, Trennung des Kupfers von Zink und Nickel 13.
Nichtgerbstoffe, Bestimmung in Gerbstofflösungen 141, 146.
Nickel, empfindliche Reaktion 113. — Nachweis aus den elektrolytlöslichen Bestandteilen des Braunsteins 114. — Bestimmung, potentiometrische 395; neben Kobalt 435; in Aluminiumlegierungen 434; photometrische in Eisen und Stahl 374. — Trennung, von Kupfer und Zink in der Analyse des Neusilbers 13; von Eisen 424.
Nickelbäder, Bestimmung von Eisen 429.
Nickelcarbonyl, Bestimmung in Treibstoffen 213, 214.
Nickel-Ion, maßanalytische Bestimmung mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Indikator 308.
Nickelsulfid, Untersuchung der Nachfällung durch Quecksilber-, Kupfer- und Zinksulfid 113.
Nicotin, Bestimmung kleiner Mengen 138. — Schnelle quantitative Schätzung 9. — Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd 203. — Wasserdampfdestillation aus Tabak 203.
Niob, Mikronachweis mit Phenylarsinsäure 445.
Nitrat, Nachweis in Milcherzeugnissen 56. — Bestimmung in Wasser bei Gegenwart von Nitriten 46.
Nitrat-Ionen, Nachweis neben Nitrit-Ionen 109.
Nitratstickstoff, Bestimmung in Pflanzenmaterial mit Xylenol 148.
Nitrocellulose, Stabilitätsprüfung 65.
Nitroglycerindämpfe, Bestimmung in Luft 53.
Nitroprussiate, mercurometrische Bestimmung 279.
Nucleotide, Bestimmung der Pentose 156.

Öle, Bestimmung, von Bleitetraäthyl 213; von Schwefel 223; des Gehaltes in Ölsaat, Baumwollsaatöl, Ölkuchen usw. 179; in Leinsamen 180. — Unterscheidung, durch die enzymatische Hydrolyse 279; von mineralischen und verseifbaren 179.
Ölkuchen, Bestimmung des Ölgehaltes 179. — Untersuchung der Mineralbestandteile 238.
Ölsand, Bestimmung des Ölgehaltes 179.
Oleumproben, Aufbewahrung 66.
Olivenöle, Bestimmung, der Acidität 50; des Unverseifbaren 134.
Organe, Bestimmung von Jod 70.
Organische Chemie, Lehrbuch (G. M. Ott) 105 [L]. — Handbuch (V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin) 172 [L].

Organische Metallreagenzien (E. Merck) 271 [L].
Organische Naturstoffe, Chemie (A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth und L. Zechmeister) 171 [L].
Organische Peroxyde, Bestimmung in Kraftstoffen 216.
Organische Salze, Bestimmung in Rohölen 218.
Organische Substanzen, Bestimmung, spektralanalytische von Bor 340; in Trink- und Abwässern 42; direkte Halbmikrobestimmung des Sauerstoffs 245; direkte Mikrobestimmung des Sauerstoffs 258; Mikrobestimmung von Schwefel 269.
Oxalat, Reaktion, mit Chloropentammincobaltichlorid 125; mit Hexammincobaltichlorid 125.
Oxyde, Bestimmung in Eisen und Stahl 430.
Oxychinolin-Abkömmlinge, Reaktionen mit Metallen 126.
Ozon, Bestimmung in der Luft 190.

Palladium, Reaktion mit von Oxychinolin abgeleiteten Azofarbstoffen 126, 127; Mikroreaktion 116. — Bestimmung, gravimetrische 351; in Palladium-Silber-Legierungen 437.
Palladium^{II}-Ionen, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.
Palladiumsalze, Nachweis durch Entfärbung der blauen Jodstärke 109.
Palladium-Silber-Legierungen, Bestimmung von Palladium 437.
Papier, Mikronachweis des Alkaligehaltes 297. — Bestimmung von Holzschliff 58. — Messung der Druckeignung 58.
Papierindustrie, Bestimmung von Chlorid und Hypochlorit 58.
Papierstoffsuspensionen, Bestimmung der Konsistenz 57.
Pentosan, Bestimmung in der Holzanalyse 63.
Pentose, Bestimmung in Adenylnucleotiden 156.
Peremesin, Nachweis von kolloidem Ceroxalat 303.
Pergamentpapier, echtes, Nachweis 191.
Permanganat-Ion, Nachweis 118. — Bestimmung neben Manganat-Ion 362.
Peroxyde, organische, Bestimmung in Kraftstoffen 216.
Persulfat, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat 129.
Pferdefett, Nachweis in Mischungen mit Schweine-, Rinder- und Hammelfett 135.
Pflanzen, Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff und Eiweiß 236.
Pflanzenaschen, spektralanalytische Bestimmung, von Lithium 335; von Kalium 335; von Calcium 339.
Pflanzengewebe, Halbmikrobestimmung von basischem Stickstoff 293.
Pflanzenmaterial, Bestimmung von Stickstoff 148.
Pflanzliche Stoffe, Bestimmung von Mineralbestandteilen 139.
Phenol, Bestimmung, in Teeren 285; in Schieferteerwasser 285.
Phenothiazin, Bestimmung in Spritzrückständen auf Äpfeln 52.
Phenylperisäure, analytische Überwachung der Fabrikation 289.
Phosgen, Tüpfelreaktion 124.
Phosphate, Bestimmung, in natürlichen Wässern 47; in Wässern 187; Mikrobestimmung in Essig 378. — Feldprobe 123.
Phosphatide, Bestimmung in biologischen Substanzen 80; Mikrobestimmung von Glycerin 283.
Phosphoglycerinsäure, Bestimmung in Blut und anderen organischen Substanzen 157.
Phosphor, Nachweis von Spuren in Platinmetall 111. — Bestimmung, neben Calcium 131; in Wasser 45; in biologischen Substanzen 75, 76; photometrische in Eisen und Stahl 374, 375; Mikrobestimmung in biologischen Substanzen 463.
Phosphorite, colorimetrische Bestimmung von Mangan 371.
Phosphorsäure, Bestimmung, in Rohphosphaten, Superphosphat und „Metaphosphat" 33; in biologischen Substanzen 75, 76; Mikrobestimmung in Silicaten 442. — Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Physik, Lehrbuch (P. Wessel) 104 [L].
Plasma, Bestimmung, von Chlor 69; von Stickstoff 149.
Platin, spektralanalytischer Nachweis im Gold 345. — Spektralanalytische Bestimmung in Legierungen 344.
Platin^{IV}-Ionen, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.

Platinmetall, Nachweis von Spuren Phosphor und Arsen 111.
Platinsalze, Nachweis durch Entfärbung der blauen Jodstärke 109.
Pollucit, Analyse 288.
Polymerbitumen, Mikrobestimmung 209.
Portlandzement, Bestimmung, der Hydratationswärme 63; der Klinkermineralien 287; von freiem Magnesiumoxyd 453; maßanalytische von Schwefeldioxyd 453; der Kieselsäure in Gegenwart von Elektrolyten 453. — Schnellanalyse 452.
Porzellanerden, Bestimmung der Korngrößenverteilung 458.
Potentiometrie, Bestimmung, von Mangan 373; der Konstitution der Manganoxyde 374; von EisenII-Ionen 423; des pH-Wertes 322. — Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 385. — Salzbrücke 322. — Kaliumchloridbrücke 323. — Kompensationspotentiometer 323. — Elektroden 325. — Fehlermöglichkeiten der Glaselektrode 328, 329. — Wasserstoffelektrode 330. — Einfluß von Diffusionseffekten 331. — Oxydation von EisenII-Ionen durch Jod in Gegenwart von Phosphat-Ionen 422.
Proteine, Bestimmung in Tabak 204.
Proteolyse, Untersuchung von Peptisierungsprozessen 240.
Puzzolan-Portlandzement, Bestimmung der Abbindezeit 454.
Pyridin, Bestimmung in Tabaken 202.
Pyrrol, Bestimmung des Gehaltes in Tabakrauch 200.

Quantitative Analyse (Autenrieth-Rojahn) 131 [L]. — Anwendung von Schwefelwasserstoff (Erna Brennecke) 130 [L].
Quarz, Unterscheidung von Feldspat 121.
Quarzit, Bestimmung von Eisen 428.
Quecksilber, Reaktion, mit Dimethyl- und Diäthyl-aminophenyliminocampher 127; mit von Oxychinolin abgeleiteten Azofarbstoffen 126, 127; Mikroreaktionen mit Diarylcarbazonen 270. — Nachweis neben den meisten übrigen Kationen 109.
QuecksilberI-Ion, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.
Quellungsmessung, Methodik 143.

Radium, spektralanalytische Bestimmung von Barium 339.
Radon, Bestimmung des Gehaltes in Trinkwasser 187.
Ranzigkeit, Bestimmung in stärkehaltigen Nahrungsmitteln 192.
Rhenium, spektralanalytische Untersuchung 344.
Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung 353.
Ricinusöl, Bestimmung der Acidität 50.
Riechstoffe, Analyse 228.
Rind, Bestimmung von Jod in der Schilddrüse und anderen Organen 70.
Rinderfett, Nachweis von Pferdefett 135.
Rohcellulose, Bestimmung 139.
Rohfaser, Bestimmung 139; in Futtermitteln 235.
Rohmehle, Untersuchung 457.
Rohöle, Bestimmung von organischen Salzen 218.
Rohphosphate, Bestimmung der Phosphorsäure 33.
Rohprotein, künstliche Bestimmung des verdaulichen 237.
Rohrzucker, Bestimmung im Gemisch mit verschiedenen Zuckerarten 448. — Einwirkung verschiedener Konservierungsmittel auf die Bestimmung durch Invertase 450.
Roquefortkäse, Identifizierung 56.
Rotguß, Bestimmung der Legierungselemente 272.
Rubidium, spektralanalytischer Nachweis 336; Mikronachweis in Mineralien 447. — Spektralanalytische Bestimmung in Mineralien 337. — Untersuchung der Funkenspektren 337.

Saccharose, Farbreaktion 449. — Bestimmung in Schokolade 51.
Säurecasein, Unterscheidung von Labcasein 56.
Säuren, Nachweis von Arsen neben Phosphor- und Antimonwasserstoff 111. — Flüchtige organische, Bestimmung in Wasser und Abwasser 46.
Salze, organische, Bestimmung in Rohölen 218.
Salzkrystallsysteme, Untersuchung der inneren Adsorption 411.

Salzlösungen, Bestimmung geringer Mengen Mangan 370.
Samarium, spektralanalytische Bestimmung von Europium 341.
Sand, Bestimmung des Wassergehaltes 452.
Sapropel, Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in der Asche 211.
Sauerfutter, Bestimmung, der Milchsäure 234; der Gesamt-Essig- und Buttersäure 237.
Sauerstoff, Bestimmung, in Wasser 46, 292; in Stahl 429; direkte in Zinkoxyd 241; spektralanalytische in Gasgemischen 333, 334; direkte Halbmikrobestimmung in organischen Substanzen 245; direkte Mikrobestimmung in organischen Substanzen 258; Mikrobestimmung in Wasser 41. — Gelöster, Bestimmung in kondensiertem Dampf 190.
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bestimmung kleiner Mengen Nicotin 138.
Schamotte, Bestimmung von Eisen 428.
Schaumhaltigkeit, Bestimmung in kohlensäurehaltigen Getränken 194.
Schellack, Nachweis und Bestimmung von Auripigment 382.
Schieferteerwasser, Bestimmung der Phenole 285.
Schilddrüse, Bestimmung von Jod 70, 399.
Schlacken, Bestimmung in Eisen und Stahl 430.
Schmiermittel, Messung der Schlüpfrigkeit 225.
Schokolade, Bestimmung von Saccharose und Lactose 51.
Schriftmetall, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.
Schwefel, Nachweis von elementarem 123; Mikronachweis 265, 266. — Ausführung der Heparprobe 124. — Bestimmung, in Öl 223; in Arzneimitteln 299; Schnellbestimmung in Kohlen 208; Mikrobestimmung, in organischen Substanzen 269; in Silicaten 442. — Neutraler, Bestimmung in biologischen Substanzen 70.
Schwefelammoniumgruppe, potentiometrische Analyse 385.
Schwefeldioxyd, Bestimmung, colorimetrische in Luft 53; maßanalytische in Portlandzement 453.
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Luft 53.
Schwefelsäure, maßanalytische Bestimmung in schwefelsäurehaltigen Kaliumpermanganatlösungen 263; Maßanalytische Mikrobestimmung 268, 269. — Gehalt in Kaffeeaufgüssen 138.
Schwefelsäureester, Bestimmung in biologischen Substanzen 70.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Luft 190. — Anwendung in der quantitativen Analyse (Erna Brennecke) 130 [L].
Schweflige Säure, Mikrobestimmung in Essig 379.
Schweinefett, Nachweis von Pferdefett 135.
Schweineschmalz, Bestimmung des Unverseifbaren 134.
Schwermetallsulfide, Berechnung der p_H-Werte zur Fällung mit Schwefelwasserstoff 130.
Seife, Mikronachweis des Alkaligehaltes 298. — Analysenverfahren 227. — Analyse der Arbeits- und Unterlaugenseifen auf Fettsäuren und Alkalität 229.
Seifenlösungen, Bestimmung der Alkalität 228.
Selen, Farbreaktion 267.
Selenat, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat 129.
Serum, Bestimmung, von Stickstoff 149; von Indoxylverbindungen 149; von Harnsäure 152; von Bilirubin 159; colorimetrische von Sulfaten 71, 73.
Silber, Reaktion mit Dimethyl- und Diäthyl-amino-phenylimino-campher 127, 128. — Spektralanalytischer Nachweis in Gold 345. — Bestimmung, in Cyanidlösungen 349; kleiner Mengen in Lösungen 435; mercurimetrische Mikrobestimmung 436.
Silberchlorid, Einfluß löslicher Bromide in Gegenwart löslicher Chloride 129.
Silberdichromat, Identifizierung auf Grund des Krystallisationsvermögens 130.
Silber-Ion, Reaktion mit Phenylthiocarbamid 125.
Silicate, Mikronachweis von Niob und Tantal 445, 446. — Bestimmung, von Mangan und Magnesium 372; von Eisen 421; elektrometrische, von Eisen^{II}-oxyd 423. — Mikroanalyse 438.

Silicatgesteine, Bestimmung von Lithium 1.
Silicium, Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124.
Silicofluorid, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobaltᴵᴵᴵ-nitrat 129.
Silicowolframsäure, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobaltᴵᴵᴵ-nitrat 128.
Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung (W. Kittel, W. Schreiber, W. Ziegelmayer) 132 [L].
Sowpren siehe Kautschuk, künstlicher.
Speiseeis, Bestimmung der Trockensubstanz 50.
Speisefette, Untersuchung 173.
Speisen, oxydimetrische Bestimmung des Kaloriengehaltes 48.
Speiseöl, Nachweis von Trikresolphosphat 51.
Spektralanalyse 332. — Nachweis, von Wasserstoff in Helium und Argon 332; von kleinsten Mengen Wasserstoff und Neon in Helium 333. — Bestimmung, von Alkalien und Erdalkalien 334; von Bor 340; von Lanthan 340; der seltenen Erden 341; der Edelmetalle 344; von Thallium, Indium und Cadmium 345; von Fluor 346. — Analyse von Gasgemischen 333, 334. — Spectrochimica Acta (R. Breckpot, A. Gatterer, W. Gerlach, G. Scheibe und F. Twyman) 102 [L]. — Spektrochemische Analyse 1938 (F. Twyman) 265 [L].
Sperrholz, Unterscheidung von Casein- und Blutalbuminleim 292.
Spezifisches Gewicht, Korrekturfaktoren für Erdöle 224.
Sporopollenin, Mikrobestimmung 209.
Spritzrückstände auf Äpfeln, Bestimmung von Phenothiazin 52.
Stabilität, Prüfung von Nitrocellulosen 65.
Stärke, Bestimmung 54; von Dextrin 193; in Blättern 54.
Stahl, Mikronachweis von Niob und Tantal 445, 446. — Bestimmung, von Mangan 362, 363, 366, 367; von Mangan, Nickel und Phosphor 374; von Sauerstoff 429; von Schlacken und Oxyden 430.
Stannoxyltabletten, Bestimmung von Zinn, Zinnoxyd und Zinndioxyd 302.
Stearine, Bestimmung in Fett 133, 134.
Stickstoff, Bestimmung, des Gehaltes in der Pflanze 236; in Pflanzenmaterial 148; in Eiweißstoffen 145; im Leder 144; in Mehlen 39; spektralanalytische in Gasgemischen 333, 334. — Basischer, Halbmikrobestimmung in pflanzlichen Geweben 293.
Strontium, Spektralnachweis von Spuren in kaustischen Lösungen 124.
Substanzen, vergärbare, Bestimmung in inulinhaltigem Material 207.
Sulfate, Bestimmung, in biologischen Substanzen 70; colorimetrische in Blut und Serum 71, 72, 73; jodometrische in Wasser 41; Mikrobestimmung in Essig 378.
Sulfatlösungen, maßanalytische Mikrobestimmung 268.
Sulfid-Ion, Nachweis als Bleisulfobromid 311, 319.
Sulfit, Bestimmung in sulfitierten Gerbextrakten 143.
Sulfosalicylat-Ion, mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobaltᴵᴵᴵ-nitrat 129.
Sulfoxylgruppen, Bestimmung von Schwefel und Arsen in Verbindungen vom Neosalvarsantypus 300, 301.
Superphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure 33.

Tabak, Bestimmung, der festen Bestandteile des Rauches 195; des Wassergehaltes 202; des Pyridingehaltes 202; der Proteine 204; der Zuckerstoffe 205; von Glycerin oder Glykol 205. — Beziehungen zwischen Glimmfähigkeit und Verbrennungswärme 195. — Einfluß der Schnittbreite der Blätter auf den Nicotingehalt des Hauptstromrauches 196. — Charakteristik der Tabake der alkalischen Gruppe 198. — Fermentierter, Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes 201.
Tabakrauch, Bestimmung des Pyrrolgehaltes 200; Mikrobestimmung der Alkalität 204. — Untersuchung des gasförmigen Anteils 197.
Tabletten, Bestimmung von Zinn, Zinnoxyd und Zinndioxyd 302.
Tannide, maßanalytische Bestimmung in Gerbstoffen 143.

Tantal, Mikronachweis mit Phenylarsinsäure 445.
Teer, Bestimmung von Phenol 285.
Teerpech, Untersuchung 455.
Teig, Triebbestimmungsapparat 37.
Teigwaren, Bestimmung des pH-Wertes 189; Schnellbestimmung des Eigehaltes 188.
Tektite, spektralanalytische Bestimmung von Lithium 335.
Thallium, spektralanalytischer Nachweis 345.
Thiosulfat, Reaktion mit Chloropentammincobaltichlorid 125; mikroskopische Reaktion mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt$_{III}$-nitrat 129.
Thorium, Trennung von Eisen und Bestimmung 425.
Tiermehl, Beurteilung hinsichtlich des Gehaltes an Knochenbestandteilen 238.
Titan, potentiometrische Bestimmung 388; Mikrobestimmung in Silicaten 439, 440. — Trennung von Eisen und anderen Elementen 131.
$\alpha + \beta$-Tocopherol, Bestimmung in Weizenkeimlingen 185.
Tolylperisäure, analytische Überwachung der Fabrikation 289.
Ton, Bestimmung 457. — Untersuchung von Rohmehlen 457.
Tonerde, Fällung im Gang der rationellen Analyse 456.
Torf, Schnellbestimmung, der Feuchtigkeit 210; von Calcium und Magnesium in der Asche 211.
Tran, Nachweis in Leinöl 136.
Treibstoffe, Bestimmung von Nickelcarbonyl 213, 214.
Triebbestimmungsapparat für Teige 37.
Trikresolphosphat, Nachweis in Speiseöl 51.
Trinkwasser, Bestimmung, des Radongehaltes 187; von gelöster Kieselsäure 47; der organischen Substanzen 42; von freiem Chlor 42; von Fluor 44.
Tri-o-Phenanthrolin-Ferrokomplex, Anwendung in der Maßanalyse (E. Merck) 272 [L].
Trockenextrakt, Bestimmung von Wein, Essig und Bier 195.
Trockenfutter, Bestimmung von Carotin 231.
Trockensubstanz, Bestimmung, in Speiseeis 50; refraktometrische in Maiskonserven 35.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bestimmung, in Benzol 220; in Chloroprenpolymeren 380.
Unverseifbares, Bestimmung im Fett 133, 134, 179.
Uran, potentiometrische Bestimmung 389.
Urochromogen, Bestimmung im Harn 160.
Uronsäure, Bestimmung im stickstofffreien Extrakt von Futtermitteln 234.
Urteere, Bestimmung von Asphaltenen 219.

Vanadin, Reaktionen 116; Reaktion mit von Oxychinolin abgeleiteten Azofarbstoffen 126, 127.
Vanilleauszüge, photometrische Bestimmung von Vanillin 52.
Vanillin, photometrische Bestimmung in Vanilleauszügen 52. — Unterscheidung von Bourbonal 195.
Viscosimetrie 65.
Vitamin C, Farbreaktion mit Vanadinreagens 185. — Mikronachweis 383. — Bestimmung 49; Mikrobestimmung 184. — Apparat zur Bestimmung 186.
Vitamin E, Bestimmung in Weizenkeimlingen 185.

Wässer, natürliche, spektralanalytischer Nachweis von Alkalien 336.
Walöl, gehärtetes, Bestimmung des Unverseifbaren 134.
Waschmittel, Prüfverfahren 226. — Untersuchung 283.
Wasser, Mikronachweis der temporären Härte 298. — Nachweis und Bestimmung von Cyaniden 47. — Bestimmung, der Sauerstoffaufnahme aus Permanganat 187; der Calcium- und Magnesiumsalze 187; von Phosphor 45; von Phosphat 47, 187; der absiebbaren Sink- und Schwebestoffe 188; von Sauerstoff 46, 292; kleiner Mengen Gold und Silber 435; von Nitrat in Gegenwart von Nitrit 46; von gelöster Kieselsäure 47; colorimetrische, von Aluminium in Gegenwart von Fluoriden 47; von Fluor 44, 48; spektralanalytische von Fluor 346; jodometrische von Sulfat 41; der Härte 42; von Kalk und Magnesium 43; des Katadynsilbers 43; von Ammoniak 44; von Chlor 46; von flüchtigen organischen Säuren 46; in Sand 452;

in Tabaken 202; Mikrobestimmung, von Sauerstoff, Alkalität und Chlorid 41; der Sauerstoffaufnahme aus Permanganat 41; in Silicaten 442.
Wasseraufnahmefähigkeit, Bestimmung, der Mehle 34; von Leder 295.
Wasserdurchlässigkeit, Prüfung von Beton 62.
Wassergehaltsspannen, Feststellung in Braunkohlenknörpeln 210.
Wasserglas (Hermann Mayer) 141 [L].
Wasserstoff, spektralanalytischer Nachweis, in Helium und Argon 332; kleinster Mengen in Helium 333. — Spektralanalytische Bestimmung in Gasgemischen 333, 334.
Wasserstoffelektrode 330. — pH-Bestimmung 331.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung, potentiometrische 322, 324; in alkalischen Lösungen mit der Glaselektrode 329; mittels der Wasserstoffelektrode 331; in Teigwaren 189. — Einfluß auf das Ausflocken von EisenIII-oxydsolen 426. — Messung (W. Kordatzki) 104 [L].
Wein, Bestimmung, der Acidität 50; des Trockenextraktes 195.
Weinsäure, Mikrobestimmung in Essig 376.
Weizenkeimlinge, Bestimmung von Vitamin E bzw. $\alpha+\beta$-Tocopherol 185.
Weizenmehl, Bestimmung von Maismehl 35. — Beziehungen zwischen diastatischer Kraft und Gärvermögen 188.
Wismut, Reaktion, mit Dimethyl- und Diäthyl - amino - phenylimi[illegible]m - pher 127, 128; mit Thioacetamid 112.
Wismutlösungen, zinkhaltige, Nachfällung des Zinksulfids 113.
Würze, Bestimmung der Maltose und der Dextrine 207.
Wurstwaren, Nachweis von aufgeschlossenem Milcheiweiß 191.

Ytterbium, spektralanalytischer Nachweis 343.
Yttrium, spektralanalytischer Nachweis 343.

Zähne, spektralanalytische Bestimmung von Fluor 346.
Zellstoffindustrie, Bestimmung von Chlorid und Hypochlorit 58.
Zellzahl, Bestimmung in Hefesuspensionen 207.
Zement, Bestimmung der Festigkeit gegenüber aggressiven Lösungen 453; Schnellbestimmung von freiem Kalk 453. — Prüfung der Raumbeständigkeit 454.
Zementklinker, Bestimmung des freien Kalkes 62.
Ziegel, Bestimmung von löslichen Salzen 452.
Ziegeltee, Analyse 52.
Zigaretten, Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes 201.
Zink, Mikroreaktion 119. — Nachweis neben Eisen 109. — Bestimmung, potentiometrische 396; in Messinglegierungen 277; Schnellbestimmung, im Zinkelektrolyten 277; in Überzügen auf Eisen 278. — Trennung von Kupfer und Nickel in der Analyse des Neusilbers 13. — Metallisches, Entfernung von Arsen 352.
Zinkelektrolyt, Schnellbestimmung von Borsäure, Zink und Eisen 277.
Zinkoxyd, direkte Bestimmung des Sauerstoffs 241.
Zinksulfid, Nachfällung aus salzsauren zinkhaltigen Wismutlösungen 113.
Zinn, Bestimmung, kleiner Mengen Cadmium mit Dithizon 433; elektrolytische neben viel Zink 31; in Cassiteriten 434; in Nahrungsmitteln 51; in Blei-, Zinn und Kupferlegierungen 353; in Tabletten 302; Schnellbestimmung, auf verzinntem Kupferdraht 278; in Überzügen auf Eisen 278. — Metallisches, Nachweis geringer Mengen Antimon 112.
Zinndioxyd, Bestimmung in Tabletten 302.
Zinnlegierungen, Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn 353.
Zinnoxyd, Bestimmung in Tabletten 302.
Zirkon, Trennung von Titan, Eisen und anderen Elementen 131.
Zucker, Bestimmung, der verschiedenen Arten im Honig 69; in Dextrin 194. — Trennung mit Hilfe von Mikroorganismen 447. — Reduzierte, Mikrobestimmung in Essig 378.
Zuckerstoffe, Bestimmung in Tabak 205.
Zündeigenschaften, Bestimmung von Dieselkraftstoffen 222.

Johannes Gutenberg-Univ. Geologisches Institut MAINZ